

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-135386

(43)Date of publication of application : 23.05.1995

---

(51)Int.Cl. H05K 3/10

G03F 7/004

G03F 7/004

H05K 1/03

H05K 3/46

---

(21)Application number : 05-279880 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 09.11.1993 (72)Inventor : MASAKI YOSHIKI  
IWANAGA KEIJI  
YOSHIMURA AKIKO

---

(54) FORMATION OF PATTERN ON CERAMICS GREEN SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance chemical resistance and dimensional accuracy on a green sheet by imparting photosensitivity to the green sheet itself, curing the green sheet by irradiating with ultraviolet rays, and then forming a pattern of photosensitive paste on the green sheet.

CONSTITUTION: A sheet slurry composition containing a ceramic powder, a UV-curing resin composition, and an ultraviolet ray absorbent is applied onto a support and dried thus preparing a ceramics green sheet. The ceramics green sheet is then irradiated with ultraviolet rays and via holes are made therein. Subsequently, a photosensitive paste is applied on the ceramics green sheet and dries before it is selectively exposed and developed to form a pattern. Since the ultraviolet rays are absorbed up to the lower part of the ceramic green sheet, chemical resistance and dimensional accuracy are enhanced.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.2000

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3360378

[Date of registration] 18.10.2002

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] How to form a pattern on the ceramic green sheet characterized by including the process of the following (1) - (3).

(1) The process which applies the sheet slurry constituent containing ceramic powder, a photo-setting resin constituent, and an ultraviolet-rays extinction agent on a base material, dries, and produces a ceramic green sheet, the process which performs exposure of ultraviolet rays, and formation of a veer hole to ceramic (2) this green sheet, the process which form a pattern for a photosensitive paste spreading, desiccation, and by exposing and developing negatives selectively on the ceramic green sheet with which (3) veer hole was formed.

[Claim 2] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 1 characterized by forming a veer hole by the alternative exposure of ultraviolet rays, and development in the above-mentioned (2) process.

[Claim 3] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 1 characterized by forming a veer hole by the exposure of ultraviolet rays after [ this ceramic green sheet ] carrying out photo-curing of the front face at least in the above-mentioned (2) process.

[Claim 4] How to form a pattern in the above-mentioned (2) process, on the ceramic green sheet according to claim 1 characterized by the thing of a ceramic green sheet done for the photo-curing of the front face at least by the exposure of ultraviolet rays, after forming a veer hole.

[Claim 5] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 1

by which it is thing [ for which the photosensitive paste was chosen from the group of photosensitive conductive paste, photosensitive resistive paste, a photosensitive dielectric paste, and a photosensitive insulation paste / which is a kind at least ] characterized.

[Claim 6] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 5 with which photosensitive conductive paste is characterized by containing conductor powder and a photopolymer constituent.

[Claim 7] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 5 with which photosensitive resistive paste is characterized by containing resistor powder and a photopolymer constituent.

[Claim 8] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 5 with which a photosensitive dielectric paste is characterized by containing dielectric powder and a photopolymer constituent.

[Claim 9] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 5 with which a photosensitive insulation paste is characterized by containing insulator powder and a photopolymer constituent.

[Claim 10] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 1 characterized by an ultraviolet-rays extinction agent being organic dye.

[Claim 11] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 10 characterized by organic dye being azo dye.

[Claim 12] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 10 characterized by covering ceramic powder with the ultraviolet-rays extinction agent.

[Claim 13] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 1 characterized by the integral values of the absorbance in 350-450nm of an ultraviolet-rays extinction agent being 10-150.

[Claim 14] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 1 characterized by the integral values of the absorbance in 350-450nm of an ultraviolet-rays extinction agent being 20-100.

[Claim 15] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 1

with which a sheet slurry constituent is characterized by containing the acrylic copolymer, photoreaction nature compound, and photopolymerization initiator which have a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in ceramic powder and a side chain.

[Claim 16] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 1 characterized by the thing for which ceramic powder was chosen from the group of an alumina, a zirconia, a magnesia, beryllia, a mullite, a KODI light, a spinel, forsterite, anorthite, Serge Anh, a silica, and nitriding aluminum, and which is a kind at least.

[Claim 17] Ceramic powder in the account of an oxide conversion chart SiO<sub>2</sub> 30 - 70-% of the weight aluminum 2O<sub>3</sub> Five to 25% of the weight CaO Five to 25% of the weight MgO 0-10 % of the weight B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> Three to 50% of the weight TiO<sub>2</sub> 40 - 60 % of the weight of glass presentation powder with which a total amount becomes 95 % of the weight or more in 0 - 15% of the weight of the presentation range, An alumina, a zirconia, a magnesia, beryllia, a mullite, a KODI light, A spinel, forsterite, anorthite, Serge Anh, How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 1 characterized by being 60 - 40 % of the weight [ at least of a kind of inorganic filler powder chosen from the group of a silica and nitriding aluminum ] raw material mixture.

[Claim 18] How to form a pattern on the ceramic green sheet according to claim 1 with which a sheet slurry constituent is characterized by containing a stabilizing agent.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of forming a pattern on the ceramic green sheet used suitable for formation of a baking ceramic substrate etc. A ceramic green sheet is a green sheet which carried the semiconductor device and produced them with the ceramics used suitable for the baking ceramic substrate used suitable for the high density assembly which wired mutually, especially a multilayer ceramic substrate, and it is the thing of a circuit pattern with the still more detailed electrode for inner layers of a ceramic multilayer substrate, and a green sheet effective in detailed veer hole formation.

[0002]

[Description of the Prior Art] The multilayer ceramic substrate is produced mainly by the green sheet laminated layers method. A green sheet laminated layers method is the approach of printing a conductor, and carrying out several multi-sheet laminating of the green sheet which finished veer hole processing, calcinating it simultaneously after thermocompression bonding, and using as a multilayer substrate.

[0003] After mixing to them after usually blending a dispersant etc. with JP,1-232797,A or JP,2-141458,A suitably like a publication ceramic powder, an organic binder, a plasticizer, a solvent, and if needed, and making the conventional ceramic green sheet into a slurry at them, it forms the green sheet for the obtained slurry by well-known approaches, such as a doctor blade method. After processing a desired configuration with a cutter or a punch die, the obtained green sheet performs drilling processing with the metal mold and laser by the punch die to a green sheet in order to prepare a veer hole and a through hole (a

veer hole represents and explains below) further. It continues and a green sheet is filled up with conductive paste in a veer hole with the usual screen printing.

[0004] Moreover, the green sheet which contains a bis-azide compound in the ceramic green sheet which the constituent containing a ceramic raw material, an ultraviolet curing mold liquefied compound, and a photopolymerization initiator was irradiated [ green sheet ], and made it harden ultraviolet rays, or a crystallized glass green sheet is proposed by JP,63-64953,A and JP,2-204356,A.

[0005] On the other hand, although the screen printing using conductive paste has been used in order to form a conductor pattern on a green sheet conventionally, by this approach, formation of a detailed pattern ( $L$  (line breadth) /  $S$  (width-of-face spacing) = 80 micrometers / 80 micrometers or less) is difficult. then, recently and a photolithography (photoengraving-process technique) -- the photosensitive conductive paste which can perform detailed conductor pattern formation using law is proposed. This photosensitive conductive paste consists of a paste of the constituent containing electric conduction powder, such as copper, gold, or a tungsten, a photopolymer, a photopolymerization initiator, a solvent, etc. Ultraviolet rays are irradiated using the photo mask which has a circuit pattern after drying the film applied to the ceramic substrate after calcinating this paste etc. with screen printing, and the exposure section is hardened. Next, pattern formation of the part which has not hardened an unexposed part using a developer is removed and carried out. However, when photosensitive conductive paste tended to be used and it was going to form a conductor pattern on the green sheet which is not calcinated, since the chemical resistance and the solubility-proof of a green sheet were inferior, the organic solvent contained in conductive paste and the polymer binder in a green sheet reacted, and there was a problem that clearance of an unexposed part was very difficult, at the time of development.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is to offer the approach of using a photosensitive paste and forming a good

pattern by the photolithography method on a ceramic green sheet.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The object of this invention is attained by the approach of forming a pattern on the ceramic green sheet characterized by including the process of the following (1) - (3).

(1) The process which applies the sheet slurry constituent containing ceramic powder, a photo-setting resin constituent, and an ultraviolet-rays extinction agent on a base material, dries, and produces a ceramic green sheet, the process which performs exposure of ultraviolet rays, and formation of a hole to ceramic (2) this green sheet, the process which forms a pattern for a photosensitive paste spreading, desiccation, and by exposing and developing negatives selectively on the ceramic green sheet with which (3) hole was formed.

[0008] That is, as for this invention, it is important for the green sheet itself produced with the ceramics to make photosensitivity give, and after irradiating and carrying out photo-curing of the ultraviolet rays to the green sheet which gave photosensitivity, it can form a pattern with a photosensitive paste on a green sheet.

[0009] The sheet slurry constituent used in (1) process of this invention is explained. A sheet slurry constituent contains ceramic powder, a photo-setting resin constituent, and an ultraviolet-rays extinction agent.

[0010] It is not limited especially as ceramic powder used in this invention, but each well-known ceramic insulating material, such as an object for low-temperature baking, can apply.

[0011] As ceramic powder used in this invention, ceramic powder independence, a glass-ceramics multicomputer system, glass ceramics, etc. are raised.

[0012] As an example in the case of using by the ceramic powder independent An alumina (aluminum  $2O_3$ ), a zirconia ( $ZrO_2$ ), a magnesia ( $MgO$ ), Beryllia ( $BeO$ ), a mullite ( $3\text{aluminum}_2 O_3$  and  $2SiO_2$ ), A KODI light ( $5SiO_2$ ,  $2\text{aluminum}_2 O_3$ , and  $2MgO$ ), a spinel ( $MgO$ -aluminum  $2O_3$ ), Forsterite ( $2 MgO$ - $SiO_2$ ),



anorthite ( $\text{CaO}$ -aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> and  $2\text{SiO}_2$ ), Powder, such as Serge Anh ( $\text{BaO}$ -aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> and  $2\text{SiO}_2$ ), a silica ( $\text{SiO}_2$ ), KURINO enstatite ( $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$ ), and nitriding aluminum (AlN), or low-temperature baking ceramic powder is raised.

[0013] as the example of a glass-ceramics multicomputer system --  $\text{SiO}_2$ , aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>,  $\text{CaO}$ , and B-2 O<sub>3</sub> and the need -- responding --  $\text{MgO}$  and  $\text{TiO}_2$  etc. -- raw material mixture at least with a kind of inorganic filler powder chosen from the group of the included glass presentation powder, an alumina, a zirconia and a magnesia, beryllia, a mullite, a KODI light, a spinel, forsterite, anorthite, Serge Anh, a silica, and nitriding aluminum is raised. Ceramic powder in the account of an oxide conversion chart more preferably  $\text{SiO}_2$  30 - 70-% of the weight aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> Five to 25% of the weight  $\text{CaO}$  Five to 25% of the weight  $\text{MgO}$  0-10 % of the weight B-2 O<sub>3</sub> Three to 50% of the weight  $\text{TiO}_2$  40 - 60 % of the weight of glass presentation powder with which a total amount becomes 95 % of the weight or more in 0 - 15% of the weight of the presentation range, It is 60 - 40 % of the weight [ at least of a kind of inorganic filler powder chosen from the group of an alumina, a zirconia, a magnesia, beryllia, a mullite, a KODI light, a spinel, forsterite, anorthite, Serge Anh, a silica, and nitriding aluminum ] raw material mixture. Namely,  $\text{SiO}_2$ , aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , B-2 O<sub>3</sub>, and  $\text{TiO}_2$  As for the presentation range, it is desirable that it is a rate in glass presentation powder, and these components are 95 % of the weight or more of total amounts in glass presentation powder. The 5 remaining % of the weight can contain  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Mn oxide, Cr oxide, NiO, Co oxide, etc.

[0014] As an example of a glass-ceramics multicomputer system, it is  $\text{SiO}_2$ -B-2 O<sub>3</sub>. System glass and  $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$ -aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-B-2 O<sub>3</sub> System glass and  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ -aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-B-2 O<sub>3</sub> What added ceramic components, such as aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, a quartz ( $\text{SiO}_2$ ),  $\text{ZrO}_2$ , and a KODI light, to system glass etc. is raised.

[0015]  $\text{SiO}_2$  in glass presentation powder It is desirable that it is 30 - 70% of the weight of the range, and when it is less than 30 % of the weight, the

reinforcement and stability of a glass layer fall, and a dielectric constant and a coefficient of thermal expansion become high, and it is easy to separate from a desired value. Moreover, if it increases more than 70 % of the weight, the coefficient of thermal expansion of a baking substrate will become high, and baking of 1000 degrees C or less will become difficult.

[0016] aluminum 2O3 It is desirable to blend in 5 - 25% of the weight of the range. At less than 5 % of the weight, in the reinforcement in a glass phase falling, baking at 1000 degrees C or less becomes difficult. If 25 % of the weight is exceeded, the temperature which frits a glass presentation will become high too much.

[0017] As for CaO, it is desirable to blend in 5 - 25% of the weight of the range. If it becomes less than 5 % of the weight, a desired coefficient of thermal expansion will no longer be obtained, and baking at 1000 degrees C or less will become difficult. If 25 % of the weight is exceeded, neither a dielectric constant nor a coefficient of thermal expansion becomes large and is desirable. As for MgO, it is desirable to blend in 0 - 10% of the weight of the range, and, thereby, control of the melting temperature of glass becomes easy. The coefficient of thermal expansion of the substrate which will be obtained if 10 % of the weight is exceeded becomes high.

[0018] B-2 O3 aluminum 2O3 in order to dissolve a glass frit at the temperature near 1300-1450 degree C It is desirable to blend in order to control ceramic burning temperature in the range of 800-1000 degrees C not to spoil electrical and electric equipment, such as a dielectric constant, reinforcement, a coefficient of thermal expansion, and sintered density, a machine, and a thermal property, even when many, and 3 - 50% of the weight of the range is desirable as loadings. At less than 3 % of the weight, it is B-2 O3. When the reinforcement of the ceramics tended to fall when many [ too ], and the stability of glass falls and recrystallization by the reaction of an inorganic filler (crystal) and glass becomes quick, when 50 % of the weight was exceeded, and it considers as a multilayer substrate, the phenomenon in which a glass phase oozes happens and is not

desirable.

[0019]  $\text{TiO}_2$  It is desirable to blend in 0 - 15% of the weight of the range.

Although the low-temperature baking ceramic substrate of this invention is the mixture of amorphous glass and an inorganic filler before baking, it is presumed that they are amorphous glass, the ceramics, and the partial crystallization ceramics of glass ceramics depending on the class of filler.  $\text{TiO}_2$  It is desirable that it acts as effective nucleation matter in generation of glass ceramics, and is in the above-mentioned range.

[0020] Inorganic filler powder is effective in controlling improvement in the mechanical strength of a substrate, and a coefficient of thermal expansion, and especially an alumina, a zirconia, a mullite, a KODI light, and anorthite are excellent in the effectiveness. It becomes difficult to be hard coming to sinter, if the rate of an inorganic filler exceeds 60 % of the weight, and to sinter below 1000 degrees C. Moreover, at less than 40 % of the weight, control of a coefficient of thermal expansion and the substrate of a low dielectric constant become is hard to be obtained. Therefore, by making inorganic filler powder into this range, burning temperature of the ceramics can be made into 800-1000 degrees C, and reinforcement, a dielectric constant, a coefficient of thermal expansion, sintered density, volume resistivity, and contraction can be made into a desired property.

[0021]  $\text{Na}_2\text{O}$  to 0 - 5 % of the weight,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Mn oxide, Cr oxide,  $\text{NiO}$ , Co oxide, etc. can be contained as an impurity among the inorganic filler powder used by this invention.

[0022]  $\text{SiO}_2$  which is a raw material as a method of producing glass presentation powder, for example, aluminum  $2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , and  $\text{TiO}_2$  etc. -- there is the approach of mixing so that it may become a predetermined combination presentation, quenching after melting at 1250-1450 degrees C, pulverizing, after making it a glass frit, and using as 0.5-3-micrometer detailed powder. The carbonate of a high grade, an oxide, a hydroxide, etc. can be used as a raw material. Moreover, when the raw material of 99.99% or more of overly

high grade alkoxide or an organic metal is used depending on the class of glass powder, or a presentation and the powder produced to homogeneity with the sol-gel method is used, it is a low dielectric constant, and since a ceramic substrate [ that it is precise and high intensity ] is obtained, it is desirable.

[0023] As an example of glass ceramics, it is  $\text{MgO}$ -aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. A system and Li<sub>2</sub> O-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> The glass ceramics of a system etc. are used. glass ceramics -- for example,  $\text{MgO}$ -aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> B-2 O<sub>3</sub> the nucleation matter -- in addition, what it calcinated at 900-1000 degrees C, and the KODI light crystal was deposited, and attained high intensity-ization and Li<sub>2</sub> O-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> B-2 O<sub>3</sub> The nucleation matter is added, spodumene is deposited and what similarly attained high intensity-ization is used.

[0024] Although the particle diameter and specific surface area of ceramic powder which are used in the above are chosen in consideration of the thickness of the green sheet which it is going to produce, or contraction after baking, in the case of powder, it is desirable to fill simultaneously the particle diameter of 0.2-4 micrometers, and specific surface area of 2-30m<sup>2</sup> / g. More desirable range is the particle diameter of 0.5-3 micrometers, and specific surface area of 2-20m<sup>2</sup> / g. If it is in this range, light will penetrate enough at the time of ultraviolet-rays exposure, and a uniform veer hole without an up-and-down aperture difference will be obtained. When powder particle diameter is less than 0.2 micrometers, or when specific surface area exceeds 30m<sup>2</sup> / g, powder becomes fine too much, light is scattered about at the time of exposure, and it comes to harden a part for an unexposed part. For this reason, the veer hole which has roundness at the time of development is no longer obtained. Moreover, contraction after baking becomes large and the green sheet of high degree of accuracy is not obtained. As a powdered configuration, a spherical thing is desirable, and since the effect of dispersion can be low controlled at the time of ultraviolet-rays exposure if particle size distribution are sharp, it is desirable.

[0025] As a photo-setting resin used for formation of the ceramic green sheet of this invention, a well-known photo-setting resin is applicable from the former. The

sensitization layer which consists of these photo-setting resins is a layer which insolubilizes by irradiating an activity beam of light. It is what mixed with the suitable polymer binder the monomer and oligomer of the functionality which has [ one or more ] a partial saturation radical etc. in (1) 1 molecule as an example of the photoresist matter.

(2) What mixed photosensitive compounds, such as an aromatic series diazo compound, an aromatic series azide compound, and an organic halogenated compound, with the suitable polymer binder.

(3) What reformed the photosensitive macromolecule or it which is obtained by carrying out the pendant of the photosensitive radical to the existing macromolecule.

(4) What is called so-called diazo resin, such as a condensate of a diazo \*\* amine and formaldehyde.

\*\*\*\* is raised.

[0026] Especially a desirable photo-setting resin constituent contains the acrylic copolymer, photoreaction nature compound, and photopolymerization initiator which have a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in a side chain, and this copolymer can be manufactured by making a side chain add an ethylene nature partial saturation radical to the acrylic copolymer which was made to carry out copolymerization of unsaturated carboxylic acid and the ethylene nature unsaturated compound, and formed them.

[0027] As a concrete example of unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, vinyl acetic acids, these acid anhydrides, etc. are raised. On the other hand as a concrete example of an ethylene nature unsaturated compound Methyl acrylate, methyl meta-acrylate, ethyl acrylate, Ethyl methacrylate, n-propyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, sec-butyl acrylate, sec-butyl methacrylate, ISO-butyl acrylate, isobutyl methacrylate, Although tert-butyl acrylate, tert-butyl methacrylate, n-pentyl acrylate, n-pentyl methacrylate, styrene, p-methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, etc. are raised, it is not

limited to these. The good copolymer of pyrolysis nature can be obtained by including a methyl methacrylate at least out of the aforementioned ethylene nature unsaturated compound as a main polymerization component of these acrylic principal chain polymers.

[0028] There is a thing like a vinyl group, an allyl group, an acrylic radical, and an methacrylic radical as an ethylene partial saturation radical of a side chain. There is the approach of making carry out the addition reaction of the ethylene nature unsaturated compound and acrylic-acid chloride which have a glycidyl group to the carboxyl group in an acrylic copolymer as an approach of making such a side chain adding to an acrylic copolymer, and making.

[0029] As an ethylene nature unsaturated compound which has a glycidyl group, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, allyl glycidyl ether, ethyl metaglycidyl acrylate, crotonylglycidyl ether, crotonic-acid glycidyl ether, isocrotonic acid glycidyl ether, etc. are raised. Moreover, as an acrylic-acid chloride compound, acrylic-acid chloride, methacrylic acid chloride, an allyl chloride, etc. are raised. As an amount of addition of these ethylene nature unsaturated compounds or acrylic-acid chloride, the 0.05-1-mol equivalent is the 0.1-0.8-mol equivalent desirable still more preferably to the carboxyl group in an acrylic copolymer. Since the amount of addition becomes poor [ a sensitization property ] under at the 0.05-mol equivalent and formation of a pattern becomes difficult, it is not desirable. Moreover, it becomes [ the developer solubility of an unexposed part falls or / the degree of hardness of the spreading film ] low and is not desirable when the amount of addition is larger than the one-mol equivalent.

[0030] In this way, as for the acid number (AV) of the acrylic polymer which has a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in the obtained side chain, 50-180 are desirable, and it is 70-140 more preferably. It is the range of 80-120 still more preferably. The amount of an ethylene nature partial saturation radical increases that the acid number is less than 50, and since the rate of a carboxyl group of having photosensitivity falls, the piece of a veer hole edge worsens the top where development allowance width of face is narrow.

Moreover, if developer concentration is made deep in order for the solubility over the developer of an unexposed part to fall, if the acid number exceeds 180, peeling will occur to the exposure section, and the veer hole which has high degree of accuracy becomes is hard to be obtained. Moreover, the degree of hardness of a green sheet falls. Moreover, since a development property improves and a detailed veer hole is obtained, it is so desirable that the molecular weight distribution of a polymer is sharp in the polymer which has the above-mentioned desirable acid number.

[0031] Although these photo-setting resins act as a polymer binder, it is desirable to contain a nonphotosensitivity polymer as a polymer binder component. Since the tensile strength and elongation of a green sheet before exposure can be made high if a nonphotosensitivity polymer is contained as a polymer binder component, it is desirable. If tensile strength improves, thickness of a green sheet can be made thin to 20-40mmicro. Specifically, polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, a methacrylic ester polymer, an acrylic ester polymer, an acrylic ester-methacrylic ester copolymer, - methyl styrene polymer, butyl methacrylate resin, etc. are raised as a nonphotosensitivity polymer. Moreover, it is important when the photosensitive matter contains only a photosensitive monomer, and that such a nonphotosensitivity polymer binder is included raises a mechanical strength. As a solvent of such a nonphotosensitivity polymer binder, alcohol, toluene, an acetone, a methyl ethyl ketone, a butanol, methyl isobutyl ketone, an isophorone, isopropyl alcohol, etc. are used suitably. Moreover, the polymer binder may contain the plasticizer and the dispersant. As a plasticizer, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, a polyethylene glycol, a glycerol, etc. are used. As a dispersant, sorbitan acid ester, alkylene glycol, and polycarboxylic acid are used preferably. As for the content of a nonphotosensitivity polymer, it is desirable that it is 5 - 80% of the weight of a photosensitive polymer binder. At less than 5 % of the weight, since it will not harden enough even if it irradiates ultraviolet rays at a green sheet if effectiveness is low and exceeds 80 % of the weight to improvement in elongation, neither the chemical resistance and the solubility-

proof of a green sheet, nor a mechanical strength \*\*\*\*\*. When not performing next veer hole formation by the photolithography method, 6 - 15 % of the weight is enough as the content of a nonphotosensitivity polymer binder. Specifically, polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, a methacrylic ester polymer, an acrylic ester polymer, an acrylic ester-methacrylic ester copolymer, - methyl styrene polymer, butyl methacrylate resin, etc. are raised.

[0032] The photoreaction nature compound used by this invention is a compound containing the carbon-carbon unsaturated bond which has photoreaction nature. As the concrete example, allyl compound acrylate, benzyl acrylate, Butoxy ethyl acrylate, butoxy triethylene glycol acrylate, Cyclohexyl acrylate, dicyclopentanyl acrylate, JISHIKURO pentenyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, glycerol acrylate, glycidyl acrylate, Heptadecaphlorodecyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, ISOBO nil acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, iso dexyl acrylate, Iso octyl acrylate, lauryl acrylate, 2-methoxy ethyl acrylate, Methoxy ethylene glycol acrylate, methoxy diethylene-glycol acrylate, OKUTAFURORO pentyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate, Stearyl acrylate, triphloroethyl acrylate, arylation cyclohexyl diacrylate, Bisphenol A diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1, 3-butylene-glycol diacrylate, ethylene glycol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, Polyethylene glycol diacrylate, dipentaerythritol hexa acrylate, Dipentaerythritolmonohydroxy PENTA acrylate, ditrimethylol propane tetra-acrylate, Glycerol diacrylate, methoxy-ized cyclohexyl diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, Polypropylene-glycol diacrylate, triglycerol diacrylate, What changed trimethylol propane thoria chestnut RATO and the above-mentioned acrylate into methacrylate, gamma-methacryloxpropyl trimethoxy silane, a 1-vinyl-2-pyrrolidone, etc. are mentioned. this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. the acrylic copolymer which has a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in a side chain -- a photoreaction nature compound -- receiving -- usually -- a weight ratio - - the amount of 0.1 to 10 times -- desirable -- \*\*\*\* for the amounts of 0.5 to 5 times. When there are too few amounts of this acrylic copolymer, the viscosity of



a slurry becomes small and there is a possibility that the homogeneity of distribution in a slurry may fall. On the other hand, if there are too many amounts of an acrylic copolymer, the solubility to the developer of an unexposed part will serve as a defect.

[0033] As a concrete example of the photopolymerization initiator used by this invention, a benzophenone, A methyl o-benzoylbenzoate, 4, and 4-bis(dimethylamine) benzophenone, 4 and 4-bis(diethylamino) benzophenone, 4, and 4-dichloro benzophenone, 4-benzoyl-4-methyl diphenyl ketone, dibenzyl ketone, full -- me -- a non, 2, and 2-diethoxy acetophenone, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl-2-phenyl acetophenone -- 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, a p-t-butyl dichloro acetophenone, A thioxan ton, 2-methylthio xanthone, 2-chloro thioxan ton, 2-isopropyl thioxan ton, a diethyl thioxan ton, benzyl, Benzyl dimethyl beam Norian, a benzyl-methoxy ethyl acetal, A benzoin, benzoin methyl ether, benzoin butyl ether, Anthraquinone, 2-t-butyl anthraquinone, 2-amyl anthraquinone, beta-KURORU anthraquinone, an anthrone, benzanthrone, dibenzosulfone, A methylene anthrone, 4-azide benzal acetophenone, 2, a 6-bis(p-azide benzyldiene) cyclohexanone, 2, 6-bis(p-azide benzyldiene)-4-methylcyclohexanone, The 2-phenyl -1, a 2-swine dione-2-(o-methoxycarbonyl) oxime, A 1-phenyl-propane dione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, 1, a 3-diphenyl-propane trione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, 1 - Phenyl-3-ethoxy-propane trione-2-(o-benzoyl) oxime, A Michler's ketone, 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanone, Naphthalene sulfonyl chloride, quinoline sulfonyl chloride, N-phenylthio acridone, 4, and 4-azobisisobutyronitril, Diphenyl disulfide, bends thiazole disulfide, triphenyl HORUFIN, The coloring matter of photoreduction nature, such as a camphor quinone, 4 bromination carbon, a TORIBUROMO phenyl sulfone, a peroxidation benzoin and eosine, and a methylene blue, the combination of reducing agents, such as an ascorbic acid and triethanolamine, etc. are raised. this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0034] It is added in 0.1 - 50% of the weight of the range to the sum of an acrylic

copolymer and a photoreaction nature compound which has a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in a side chain, and a photopolymerization initiator is 2 - 25 % of the weight more preferably. When there are too few amounts of a polymerization initiator, photosensitivity becomes poor, and if there are too many amounts of a photopolymerization initiator, there is a possibility that the survival rate of the exposure section may become small too much.

[0035] In this invention, it is important for a sheet slurry constituent to add a (ultraviolet-rays UV) extinction agent because of stiffening a green sheet effectively by ultraviolet rays, or veer hole formation. High resolution is obtained by adding the high extinction agent of the ultraviolet absorption effectiveness.

[0036] That is, only with ceramic powder, ultraviolet rays are scattered about with ceramic powder, and even if it carries out photo-curing and develops negatives to an excessive part, a veer hole cannot form good. As a result of this invention persons' considering this cause wholeheartedly, it became clear that it was because the scattered ultraviolet-rays light is absorbed, or it can weaken and it turns even to a protection-from-light part with an exposure mask. Therefore, by adding an ultraviolet-rays extinction agent, a surroundings lump of the scattered light is avoided mostly, hardening of the photopolymer of a mask part is prevented, and a pattern comes to be formed in an exposure mask considerable the bottom. Moreover, it penetrates without absorbing light to the lower part of a green sheet, the function of photo-curing is satisfied enough, and a highly precise veer hole can be formed.

[0037] Moreover, when there is no ultraviolet-rays extinction agent, even if it irradiates ultraviolet rays at a sheet, since it is reflected and scattered about with ceramic powder and a part of front face of a sheet is hardened, most of the chemical resistance of a green sheet or the improvement in mechanical strength is not admitted, and a knee and curvature occur in the green sheet after UV irradiation, and the green sheet which needs high dimensional accuracy is not obtained, but mechanical strength also becomes low. However, since ultraviolet

rays are absorbed effectively and it can reach to the lower part of a green sheet when an extinction agent is added, photo-curing is carried out to homogeneity to the interior of a sheet, the chemical resistance of a green sheet and dimensional accuracy improve, and mechanical strength improves substantially further.

Especially tensile strength usually increases two to 5 times.

[0038] The organic dye which has a high UV absorbance in [ wavelength ] 350-450nm as an ultraviolet-rays extinction agent is used preferably. Although the various colors which have a high absorbance as organic dye can be used, azo dye, an amino ketone system color, xanthene dye, quinoline dye, an amino ketone system color, anthraquinone dye, etc. can be used. Azo dye is desirable also especially in these. Since organic dye evaporates at the time of baking also when it adds as an extinction agent, it does not remain in the substrate after baking and it does not have lowering of the insulation resistance by the extinction agent, it is desirable.

[0039] as the typical thing as azo dye -- the Sudan blue (it Blue(s) Sudan [ ] --) C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =342.4, Sudan R (C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =278.31) Sudan II (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O=276.34) and Sudan III (C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O=352.4) Sudan IV (C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O=380.45) and the oil orange SS (Oil Orange SS --) CH<sub>3</sub> C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> N:NC<sub>10</sub>H<sub>6</sub> OH=262.31 oil violet (Oil Violet, C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> = 379.46), Although there is oil yellow alumnus (Oil Yellow alumnus, CH<sub>3</sub> C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> N:NC<sub>10</sub>H<sub>4</sub> NH<sub>2</sub> = 261.33) etc., a color absorbable by 250-520nm can be used.

[0040] The photo-curing of \*\* green sheet is made effectively, mechanical strength, chemical resistance, and the roundness of improving and \*\* veer hole are high, and the addition of organic dye has [ the veer hole aperture difference of the upper part after carrying out veer hole formation and the lower part is the range which fulfills conditions, such as not reducing few things, the flexural strength which is a ceramic substrate property after \*\* baking, insulation resistance, a dielectric constant, a thermal expansion property, etc., and ] 0.05 - 2 desirable % of the weight to ceramic powder. Since mechanical strength and chemical resistance will fall without being absorbed with ceramic powder by the

time it reaches the lower part, and carrying out photo-curing of poor formation and the green sheet of a veer hole to homogeneity to the interior, when there are too many amounts of an extinction agent and they irradiate ultraviolet rays if the addition effectiveness of an ultraviolet-rays extinction agent decreases at less than 0.05 % of the weight and 2 % of the weight is exceeded, it is not desirable. Moreover, since the substrate property after baking also falls, it is not desirable. It is 0.10 - 0.7 % of the weight more preferably.

[0041] As the addition approach of an ultraviolet-rays extinction agent which consists of organic dye, being based on the following approaches is desirable. That is, the solution which dissolved organic dye in the organic solvent beforehand is produced. Next, it dries, mixing and stirring ceramic powder in this organic solvent. The so-called powder of the shape of a capsule which carried out the coat of the film of organic dye to homogeneity on each powder front face of ceramic powder by this approach is producible.

[0042] In this invention, there is the range of the integral value (350-450nm) of a desirable absorbance. That is, the integral value of an absorbance is measured in the state of powder, and is measured about the powder which carried out the coat of the front face of organic dye or inorganic powder with the organic system color.

[0043] An absorbance is defined as follows by this invention. That is, the light which applied light to the test sample in the integrating sphere using the commercial spectrophotometer, and was reflected there is collected and detected. Moreover, except [ all ] the light detected with the integrating sphere, it is regarded as absorption light and asks from the following formula.

[0044] The optical reinforcement of the light which carried out incidence of the optical reinforcement of contrast light to  $I_r$  (data which  $I_r$  attached in sample base  $BaSO_3$  of ingredient same before measuring absorbance of sample as ingredient applied to integrating-sphere inner surface, and measured optical reinforcement by echo) sample  $I$ , after hitting a sample, when optical absorbed reinforcement is set to  $I_0$ , the optical reflected reinforcement from a sample is expressed with ( $I$ -

$I_0$  -- having -- (1) of the following [ absorbance ] a formula -- it defines like. The unit of optical reinforcement is  $W/cm^2$  by the above. It expresses.

[0045]

Absorbance  $= -\log(I/I_0)$  (/lr) Measurement of (1) absorbance is performed as follows.

1. Cast the powder which added the extinction agent by the press machine in the diameter of 20mm, and size with a thickness of 4mm.
2. If a spectrophotometer is used next, a powdered molding object is attached in installation opening of the reflective sample of an integrating sphere and the absorbance by the reflected light is measured in the 200-650nm of the wavelength range, a graph like drawing 1 will be obtained. An axis of ordinate is (1). It is the absorbance of a formula and an axis of abscissa shows measurement wavelength.
3. Next, divide the range of 350-450nm wavelength into the ten sections in every 10nm by drawing 1 , and ask for the area for every section. Area is called for as follows.

[0046] For example, if area of a 350-360nm part is set to A, using [ the absorbance at the time of 350nm / the absorbance at the time of 0.75360nm / the absorbance at the time of 0.80370nm ] the absorbance at the time of 0.60450nm as 0.55 for the absorbance at the time of 0.85..440nm and it is regarded as a trapezoid, A will be calculated as follows.

Area B is area  $B = (0.80 + 0.85) \times 10 / 2 = 8.25$  like area  $A = (0.75 + 0.80) \times 10 / 2 = 7.75$ .. Area J is similarly set to area  $J = (0.60 + 0.55) \times 10 / 2 = 5.75$ . A total of S of the area of the ten sections is calculated as follows.

$S = A + B + C + \dots$  The area S of +J above was defined as an integral value of the absorbance in 350-450nm.

[0047] The range where the integral value of the absorbance in the case of carrying out pattern formation with photosensitive pastes (conductive paste, an insulating paste, a photosensitive dielectric paste, or photosensitive resistive paste etc.) is desirable after forming a veer hole by the photolithography method

by this invention is 20-100, and still more desirable range is 30-70. Before light penetrates enough that the integral value of an absorbance is less than 20 under a green sheet at the time of ultraviolet-rays exposure, it is scattered about with powder and comes to harden an unexposed part, and the veer hole formation with roundness becomes impossible. Since it will be absorbed by powder and light does not penetrate even a lower sheet before light will reach the lower part of a green sheet, if an absorbance exceeds 100, it stops moreover, being able to carry out photo-curing. Consequently, it comes to separate at the time of development, and formation of a veer hole becomes difficult.

[0048] When carrying out pattern formation by photosensitive conductive paste using the green sheet which formed the veer hole by punching processing by the carbide drill by this invention, as for the integral value of an absorbance, it is desirable that it is 10-150. Although it is good if enough to carry out photo-curing only of the surface layer of a green sheet by the exposure of ultraviolet rays, powder will reflect ultraviolet rays as it is less than ten, and it will be scattered about, and photo-curing is not fully performed. Moreover, since ultraviolet rays will be absorbed surface [ a part of ] and neither chemical resistance nor mechanical strength will improve if 150 is exceeded, it is not desirable.

[0049] Metals, such as Pb, Bi, Fe, nickel, Mn, Co, Mg, etc. which are contained in ceramic powder in this invention, and the oxide of those react with the carboxyl group of the photosensitive polymer contained during a paste, and there is a case where a paste gels for a short time, and serves as a lump, and it becomes impossible to print as a paste. Although this is presumed to be the ion crosslinking reaction of a polymer, an above-mentioned metal and above-mentioned oxide powder, and \*\*, in order to prevent such crosslinking reaction, it is desirable to add the compound (stabilizing agent) which does not have bad effect on a photoreaction nature compound, a photopolymerization initiator, or a plasticizer of course to photosensitive polymer, and to prevent gelation. That is, surface treatment of the powder is carried out with a compound with effectiveness, such as complex-izing with the metal and oxide powder which

trigger a gelation reaction, or salt formation with an acid functional group, and a photosensitive green sheet is stabilized. As such a stabilizing agent, a triazole compound can use it preferably. Benzotriazole acts effectively also especially in a triazole compound. Moreover, a hexamethylenetetramine, a naphthenic-acid lithium, etc. have effectiveness in gelation control.

[0050] The approach of carrying out surface treatment of ceramic powder using benzotriazole is as follows. Namely, the benzotriazole of a predetermined amount is dissolved in organic solvents, such as methyl acetate, ethyl acetate, ethyl alcohol, and methyl alcohol, to ceramic powder, and it is immersed into a solution for 1 to 24 hours so that these powder can fully be immersed. The powder which it seasoned naturally under 20-30 degrees C preferably, and the solvent was evaporated after immersion, and performed triazole processing is produced.

[0051] 0.2 - 4 % of the weight is comparatively (a stabilizing agent / ceramic powder) desirable, and it is more desirable that it is [ of the stabilizing agent used in this invention ] further 0.4 - 3 % of the weight. At less than 0.2 % of the weight, there is no effectiveness in preventing the crosslinking reaction of a polymer, and it gels for a short time. Moreover, if 4 % of the weight is exceeded, the amount of a stabilizing agent will increase too much, debinders, such as a polymer, a monomer, and a stabilizing agent, will become difficult at the time of baking of the green sheet in the inside of a non-oxidizing atmosphere, and the property of a substrate will fall.

[0052] Adding a sensitizer, a sensitization assistant, thermal polymerization inhibitor, a plasticizer, an antioxidant, a dispersant, an organic or inorganic suspending agent, etc. in a ceramic green sheet (inside of a sheet slurry constituent) in this invention is also performed preferably.

[0053] A sensitizer is added in order to raise sensibility. As an example of a sensitizer, 2, 4-diethyl thioxan ton, an isopropyl thioxan ton, 2, 3-bis(4-diethylamino benzal) cyclopentanone, 2, a 6-bis(4-dimethyl AMINI benzal) cyclohexanone, 2, 6-bis(4-dimethylamino benzal)-4-methylcyclohexanone, A Michler's ketone, 4 and 4, a - bis(diethylamino)-benzophenone, A 4 and 4-

bis(dimethylamino) chalcone, 4, and 4-bis(diethylamino) chalcone, p-dimethylamino thinner millimeter DENINDANON, p-dimethylamino benzylidene in DANON, 2 -(p-dimethylamino phenyl vinylene)- Iso naphth thiazole, 1, a 3-<sup>^</sup>bis(4-dimethylamino benzal) acetone, 1, a 3-carbonyl-bis(4-diethylamino benzal) acetone, A 3 and 3-carbonyl-screw (7-diethylamino coumarin), N-phenyl-N-ethyl ethanolamine, N-phenyl ethanolamine, N-tolyl diethanolamine, N-phenyl ethanolamine, Dimethylamino isoamyl benzoate, diethylamino isoamyl benzoate, 3-phenyl-5-benzoyl thio-TETORAZO-RAZORU, 1-phenyl-5-ethoxycarbonyl thio-tetrazole, etc. are raised. this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. In addition, there are some sensitizers which can be used also as a photopolymerization initiator. When adding a sensitizer to the ceramic green sheet of this invention, the addition is usually 0.5 - 15 % of the weight more preferably 0.1 to 30% of the weight to the sum of an acrylic copolymer and a photoreaction nature compound which has a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in a side chain. If there are too few amounts of a sensitizer, the effectiveness of raising photosensitivity will not be demonstrated, but if there are too many amounts of a sensitizer, there is a possibility that the survival rate of the exposure section may become small too much.

[0054] Thermal polymerization inhibitor is added in order to raise the thermal stability at the time of preservation. As a concrete example of thermal polymerization inhibitor, a hydroquinone, an N-nitroso diphenylamine, phenothiazin, a p-t-butyl catechol, N-N phenyl naphthylamine, 2, 6-G t-butyl-p-methyl phenol, clo RANIRU, pyrogallol, etc. are mentioned. When adding thermal polymerization inhibitor, the addition is usually 0.5 - 10 % of the weight more preferably 0.1 to 20% of the weight to the sum of an acrylic copolymer and a photoreaction nature compound which has a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in a side chain. The effectiveness of raising the thermal stability at the time of preservation if there are too few amounts of thermal polymerization inhibitor is not demonstrated, but if there are too many amounts of thermal polymerization inhibitor, there is a possibility that the survival



rate of the exposure section may become small too much.

[0055] As a concrete example of a plasticizer, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, a polyethylene glycol, a glycerol, etc. are raised.

[0056] An antioxidant is added in order to prevent oxidation of the acrylic copolymer at the time of preservation. As a concrete example of an anti-oxidant, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, Butyl-ized hydroxyanisole, 2, 6-G t-4-ethylphenol, 2,2-methylene bis - (4-methyl-6-t-butylphenol), 2,2-methylene bis - (4-ethyl-6-t-butylphenol), 4 and 4-CHIBISU - (3-methyl-6-t-butylphenol), 1 and 1, 3-tris - (2-methyl-6-t-butylphenol), 1, 1, 3-tris-(2-methyl-4-hydroxy-t-buthylphenyl) butane, Bis[3 and 3-screw-(4-hydroxy-3-t-buthylphenyl) BUCHIRIKKUASSHIDDO] glycol ester, dilauryl CHIOJI propionate, triphenyl phosphite, etc. are mentioned. When adding an anti-oxidant, the addition is usually 0.1 - 1 % of the weight more preferably 0.01 to 5% of the weight to total of the acrylic copolymer which has a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in ceramic powder and a side chain, a photoreaction nature compound, and a photopolymerization initiator. If there are few amounts of an antioxidant, the effectiveness which prevents oxidation of the acrylic common polymer at the time of preservation will not be acquired, but if there are too many amounts of an antioxidant, there is a possibility that the survival rate of the exposure section may become small too much.

[0057] As a presentation of the sheet slurry constituent in this invention, choosing in the next range is desirable.

[0058] (a) Ceramic powder ; The acrylic copolymer and photoreaction nature compound which have a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical to the sum of (a) and (b) in a 80 - 94-% of the weight (b) side chain ; As opposed to the sum of (a) and (b) 20 - 6 % of the weight (c) photopolymerization initiator As opposed to (b); A 2 - 25 % of the weight (d) ultraviolet-rays extinction agent It is good to choose the presentation of (a), (b), and the (d) component as 84 - 92 % of the weight, 16 - 8 % of the weight, and 0.1 - 1% of the weight of the range more preferably in the above to ; (a), respectively 0.05 - 4% of the weight.

If it is in this range, ultraviolet rays will penetrate well at the time of exposure, the function of photo-curing is demonstrated enough, the chemical resistance and the solubility-proof at the time of next development improve, generating of the residual membrane of an unexposed part is abolished, and it comes to be able to perform detailed pattern formation ( $L$  (line breadth) /  $S$  (width-of-face spacing) = 20 micrometers / 20 micrometers). Moreover, by making into this range especially the total quantity of the acrylic copolymer which has a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in the side chain which is the (b) component, and a photoreaction nature compound, the sintered compact after baking becomes precise and there is an advantage from which the ceramic substrate of high intensity is obtained.

[0059] The sheet slurry constituent for the green sheets of this invention can dissolve the acrylic copolymer and photopolymerization initiator which have a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in a side chain in a photoreaction nature compound, and can manufacture them by making this solution distribute ceramic powder and an ultraviolet-rays extinction agent. When the acrylic copolymer and photopolymerization initiator which have an ethylene nature partial saturation radical in a side chain do not dissolve in a photoreaction nature compound, the organic solvent which the mixed solution of this acrylic copolymer, a photopolymerization initiator, and a photoreaction nature compound can dissolve may be added to adjust the viscosity of a solution. The organic solvent used at this time just dissolves the mixture of the acrylic copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical, a photopolymerization initiator, and a photoreaction nature compound in a side chain. For example, the mixture of organic solvents containing one or more of sorts of these [ methyl Cellosolve ethylcellosolve, butyl cellosolve, a methyl ethyl ketone, dioxane, an acetone, a cyclohexanone, cyclopentanone, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, a tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide gamma-butyrolactone, etc. and ] is used.

[0060] Furthermore, if needed, an organic solvent, a stabilizing agent, a sensitizer, thermal polymerization inhibitor, a plasticizer, an anti-oxidant, a

dispersant, an organic or inorganic suspending agent, etc. are added, 12 - 48-hour grinding and mixing of are done by the ball mill or attritor, for example, and a slurry is produced. Moreover, since it will become a defect after sheet forming if air bubbles remain in a slurry, it is desirable to remove air bubbles using deaerator.

[0061] Furthermore, in order to adjust the viscosity of a slurry, the above-mentioned solvent is added if needed. Desirable viscosity is 1000 to 5000cps (centipoise), and if it is in this range, adjustment of the thickness of a sheet will be made as for it to homogeneity. A slurry is continuously fabricated in thickness of 10 micrometers - 600 micrometers on polyester film using a doctor blade. It is necessary to carry out by mixing of powder and the forming cycle in the place which can intercept ultraviolet rays at this time. Otherwise, the sheet with which a green sheet carries out photo-curing by ultraviolet rays, and can demonstrate the effectiveness of this invention is not obtained. Subsequently, it heats at the temperature of 80-120 degrees C, solvents are evaporated, and it is made a sheet. This sheet is cut in a predetermined configuration.

[0062] The range of the thickness of the ceramic green sheet of this invention is 10 to 600 micrometers, and it is usually 30-300 micrometers preferably. If 600 micrometers is exceeded, it will not penetrate enough to exposure of ultraviolet rays, but the effectiveness of photo-curing will fade. Moreover, since the handling of a green sheet becomes it difficult that it is less than 10 micrometers, and a precise substrate becomes impossible easily after baking and a ceramic substrate property falls, it is not desirable. When it is in this range, there is an advantage which can be formed without the aperture difference of the upper and lower sides of the veer hole and SURUHORU which have 0.01-0.2mm of diameters sticking. Moreover, although the resolution of a veer hole changes with thickness of a green sheet, since the transparency that whose it is one or less it is ultraviolet rays is performed enough, an aspect ratio is desirable. In the case of 40-micrometer thickness, formation of a 40-micrometer veer hole is desirable.

[0063] It continues and exposure of ultraviolet rays and formation of a veer hole

are performed to a ceramic green sheet. the photolithography method this process forms a veer hole by the alternative exposure of ultraviolet rays, and development -- the good punching method carry out and according to a carbide drill -- a veer hole -- forming -- before that process or after -- the exposure of ultraviolet rays -- a ceramic green sheet -- photo-curing of the front face may be carried out at least.

[0064] When forming a veer hole in a ceramic green sheet by the photolithography method, as the light source of the ultraviolet rays used for exposure, a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, a halogen lamp, germicidal lamp glass, etc. can be used. An ultrahigh pressure mercury lamp is suitable also in these. Exposure conditions are 5 - 100 mW/cm<sup>2</sup>, although it changes also with thickness of a green sheet. It is desirable to perform exposure for 1 - 30 minutes using the ultrahigh pressure mercury lamp of an output. Although it can be suitably chosen with the thickness of a green sheet, since the method of exposure can form a veer hole without an up-and-down aperture difference if thickness exceeds 200 micrometers, and it carries out double-sided exposure when aspect ratios (the thickness/diameter of a veer hole of a sheet) are 0.2-1, it is desirable. Negatives are developed after exposure using a developer. Development is performed with dip coating or a spray method. The organic solvent which the acrylic copolymer which has a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical, a photoreaction nature compound, and the mixture of a photopolymerization initiator can dissolve in the aforementioned side chain as a developer can be used. Moreover, water may be added in the range in which the solvent power is not lost by this organic solvent. Moreover, when a carboxyl group exists in the side chain of an acrylic copolymer, negatives can be developed in an alkali water solution. Although metal alkali water solutions, such as a sodium hydroxide and a calcium-hydroxide water solution, can be used as an alkali water solution, since having used the organic alkali water solution tends to remove an alkali component at the time of baking, it is desirable. As an example of organic alkali, tetramethylammonium hydroxide,

trimethyl benzyl ammonium hydroxide, monoethanolamine, diethanolamine, etc. are mentioned. The concentration of an alkali water solution is usually 0.1 - 1 % of the weight more preferably 0.01 to 5% of the weight. Without removing an unexposed part, if alkali concentration is too low, if alkali concentration is too high, exfoliation of the exposure section is caused and no possibility of making it corroding is easy to be.

[0065] Moreover, although photo-curing of the green sheet is carried out to the front or the back when forming a veer hole by the punching method by the carbide drill, in that case, it exposes completely by ultraviolet rays and photo-curing of the front face is carried out at least. There should just be at least 5 micrometers or more of thickness of the hardening layer on the front face of a green sheet after carrying out an optical exposure. It is 10 micrometers or more preferably. Since the thickness of a hardening layer is thin and chemical resistance falls that it is less than 5 micrometers, the poor development of an unexposed part occurs, and detailed conductor pattern formation becomes difficult. light exposure -- FOTORISO -- law -- 20% or more in veer hole formation -- it is -- \*\*\*\*ing . Light exposure is 20 - 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, although it changes with the thickness of a sheet, and content rates of an ultraviolet-rays extinction agent. The range is desirable. Since the tensile strength after photo-curing will increase two to 6 times and the chemical resistance of a sheet will also improve if it is in this range, it is desirable.

[0066] The path of a veer hole is about 0.005-0.2mm, and a veer hole pitch is about 0.01-5.0mm.

[0067] It is necessary to perform mixing of the green sheet of this invention, printing, exposure, and a development process in the place which can intercept ultraviolet rays. Otherwise, the green sheet with which a slurry and a green sheet carry out photo-curing by ultraviolet rays, and have the effectiveness of this invention is not obtained.

[0068] Thus, after performing exposure of ultraviolet rays, and formation of a veer hole, by an embedding method or the photolithography methods (in this case, it

can also carry out to next conductor pattern formation and coincidence), such as printing, a squeegee, a dispenser, or a roller, it is filled up with conductive paste, such as copper, silver, gold, silver-palladium, tungsten, and molybdenum, and the conductor for interlayer spacing connection of wiring is formed in a via hole at the via hole section.

[0069] Embedding of conductive paste to the via hole of this green sheet is repeatedly performed for every number of layers.

[0070] This invention is characterized by using a photosensitive paste and forming a pattern on the ceramic green sheet with which it did in this way and the via hole was formed. As a photosensitive paste, photosensitive conductive paste, photosensitive resistive paste, a photosensitive dielectric paste, a photosensitive insulation paste, etc. are used. These contain conductor powder, resistor powder, dielectric powder, insulator powder, and a photopolymer constituent, respectively.

[0071] As conductor powder, the alloy containing metals, such as Cu, Au, Ag, Pd, Pt, W, and Mo, or these etc. is mentioned.

[0072] as Cu system conductor powder -- Cu(97-70)-Ag (30-30), Cu(95-60)-nickel (5-40), and Cu(90-70)- Ag (5-20) and Cr (3-15) (the inside of ( ) expresses weight % above.) the following -- the same -- etc. -- a system and the mixed metal powder of a 3 yuan system of 2 yuan are used preferably. Cu-Ag powder is desirable in the above, and especially since the powder which carried out the coat of the front face of Cu by 3 - 30% of the weight of Ag also in it can suppress oxidation of Cu, it is desirable.

[0073] As Au, Ag, Pd, and Pt system conductor powder Ag(30-80)-Pd (70-20), Ag(40-70)-Pd(60-10)-Pt (5-20), Ag(30-80)-Pd(60-10)-Cr (5-15), Pt(20-40)-Au(60-40)-Pd (20), Au(75-80)-Pt (25-20), Au(60-80)-Pd (40-20), 2 yuan systems, such as Ag(40-95)-Pt (60-5) and Pt(60-90)-Rh (40-10) (the inside of ( ) expresses weight % above), and the mixed exotic powdered metal of a 3 yuan system are used preferably. What added Cr and Rh in the above is desirable at especially the point that can improve an elevated-temperature property.

[0074] As W and Mo system conductor powder, W and W(92-98)-TiB<sub>2</sub> (8-2), W(92-98)-ZrB<sub>2</sub> (2-8) and W-(92-98)-TiB<sub>2</sub>-(1-7) ZrB<sub>2</sub> (1-7), W(95-60)-TiN (5-60) and W(90-60)-TiN(5-35)-TiO<sub>2</sub> (2-10), W(90-60)-TiN(5-35)-TiO<sub>2</sub>-(2-10) nickel (1-10), W(99.7-97)-AlN (0.3-3), W(10-90)-Mo (90-10), W(92-98)-aluminum 2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8-2), Mo, and Mo(92-98)-TiB<sub>2</sub> (8-2), Mo(92-98)-ZrB<sub>2</sub> (8-2) and Mo(92-8)-TiB<sub>2</sub>-(1-7) ZrB<sub>2</sub> (1-7), Mo-TiN and Mo(90-60)-TiN(5-35)-TiO<sub>2</sub> (2-10), Mo(90-60)-TiN(5-35)-TiO<sub>2</sub>-(2-10) nickel (1-10), 2 yuan systems, such as Mo(99.7-97)-AlN (0.3-3), Mo(60-90)-Mn(40-10)-SiO<sub>2</sub> (0-20), and W(30-90)-Mo(30-70)-Mn (3-30), and the mixed metal powder of a 3 yuan system are used preferably. the inside of the above -- TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, and TiN, AlN, nickel and TiO<sub>2</sub> what was added -- a conductor -- the bond strength of the film and an alumina substrate is improved -- making -- a conductor -- especially since it is effective in lowering membranous resistance, it is desirable.

[0075] As resistor powder, they are RuO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub>. A system, aluminum powder, and B-2 O<sub>3</sub> Glass powder to contain, aluminum powder, transition-metals powder, and B-2 O<sub>3</sub> Glass powder to contain, In 2O<sub>3</sub> System-glass powder, RuO<sub>2</sub>-glass powder, LaB<sub>6</sub>-glass powder, SnO<sub>2</sub> The glass powder which consists of addition article-glass powder, silicide-glass powder, NiO, Li<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-B-2O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-RO (a kind as which R is chosen from Mg, calcium, Sr, and Ba), etc. is mentioned.

[0076] RuO<sub>2</sub> CdBiRu 2O<sub>7</sub> called amorphism and crystal system, or a pie good roll compound, BiRu 2O<sub>7</sub>, BaRuO<sub>5</sub>, LaRuO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, and Ba<sub>2</sub> RuO<sub>4</sub> etc. -- \*\*\*\*\* . RuO<sub>2</sub> As a system, it is RuO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. It can be used.

[0077] aluminum powder and B-2 O<sub>3</sub> As glass powder to contain, aluminum is 4 - 15 % of the weight, and B-2 O<sub>3</sub>. The glass powder to contain is 96 - 85 % of the weight. B-2 O<sub>3</sub> As glass powder to contain, a B-2 O<sub>3</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub> O<sub>5</sub>-aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-CaO-MgO system etc. is raised. this -- MoSi<sub>2</sub>, AlSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub>, and TiSi<sub>2</sub> etc. -- metal silicide can also be included.

[0078] aluminum powder, transition-metals powder, and B-2 O<sub>3</sub> as the glass powder to contain -- the above-mentioned aluminum powder and B-2 O<sub>3</sub> the

glass powder to contain -- in addition, transition-metals powder, such as Nb, V, W, Mo, Zr, Ti, and nickel, is contained.

[0079] In  $2\text{O}_3$  System-glass powder is 30 - 80% of the weight of In  $2\text{O}_3$ . What serves as a system from 70 - 20% of the weight of glass powder is raised. In  $2\text{O}_3$   $\text{SnO}_2 + \text{SnO}_2$  which doped as a system ITO (what doped Sn to In  $2\text{O}_3$ ), In  $2\text{O}_3$ , and Sb etc. -- it is contained. Moreover, as glass powder, it is a  $\text{SiO}_2$ -aluminum  $2\text{O}_3$ -MgO-ZnO-B $2\text{O}_3$ -BaO system etc. In this, it is  $\text{SiO}_2$ -B- $2\text{O}_3$ . Since the low temperature sintering of the system can be carried out, it is desirable.

[0080]  $\text{RuO}_2$ -glass powder,  $\text{LaB}_6$ -glass powder, and  $\text{SnO}_2$  The glass powder used for addition article-glass powder or silicide-glass powder The presentation at 90 - 30 % of the weight with a total amount aluminum  $2\text{O}_3$  10-30 % of the weight, It is B- $2\text{O}_3$  6-30 % of the weight,  $\text{SiO}_2$  10-45 % of the weight, 5 - 40 % of the weight of  $\text{CaO(s)}$ , and 15 - 50 % of the weight of  $\text{ZnO(s)}$ , and the remainder is 10 - 70% of the weight of  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{LaB}_6$ , and  $\text{SnO}_2$ . They are an addition article or silicide.

[0081] These are  $\text{TiO}_2$  although the powder on the basis of \*\* lead and the powder on the basis of \*\* barium titanate are mentioned as dielectric powder. ABO $3$  to which most will be called a perovskite structure if it removes It consists of a mold and there is the description which can control a presentation by the stoichiometric ratio uniformly.

[0082] As powder on the basis of lead, \*\* Lead titanate  $\text{PbTiO}_3$  and a lead wolframate  $\text{PbWO}_3$ , zincic acid lead  $\text{PbZnO}_3$ , ferric acid lead  $\text{PbFeO}_3$ , magnesium \*\*\*\*  $\text{PbMgO}_3$ , lead niobate  $\text{PbZbO}_3$ , nickel \*\*\*\*  $\text{PbNiO}_3$ , lead zirconate  $\text{PbZrO}_3$ , a compound perovskite system dielectric, and titanium oxide  $\text{TiO}_2$  etc., although raised As typical dielectric powder  $\text{Pb}(\text{Fex W (1-x)}) \text{O}_3$ -Pb ( ) [ Fey ] Nb(1-y)  $\text{O}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{Pb}(\text{Mgx Nb (1-x)}) \text{O}_3$ , Pb ( ) [ Zn $x$  ] Nb(1 x)  $\text{O}_3$ -BaTiO $3$ , Pb ( ) [ Zn $x$  ] Nb(1-x)  $\text{O}_3$ -Pb ( ) [ Fey ] W(1-y)  $\text{O}_3$ -Pb ( ) [ Fez Nb (1-z) ]  $\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Znx Nb (1-x)}) \text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ -BaTiO $3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mgx W (1-x)}) \text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ , and  $\text{Pb}(\text{Mgx Nb (1-x) O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mgy W (1-y)}) \text{O}_3$  --)  $\text{Pb}(\text{Mgx W (1-x)}) \text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{ZryTiO (1-y)}) \text{O}_3 + \text{ZnO}$ ,  $\text{Pb}(\text{Mgx Nb (1-x)}) \text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbO}$ , and  $\text{Pb}(\text{FexNb (1-$



x))  $\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mgy Nb (1-y)}) \text{O}_3$ , The perovskite type complex compound of 2 yuan systems, such as  $\text{PbTiO}_3\text{-Z (La 2O}_3\text{)}$ , or a 3 yuan system, and  $\text{ZrO(Pbx Ba (1-x))}$  3 and  $\text{Srx Pb (1-x) TiO}_3$ , (1-Z) The compound of PLZT  $\{(\text{Pb(1-x) Lax}) (\text{Zry Tiz}) (1-x/4) \text{O}_3\}$  etc. is mentioned.

[0083] \*\* as the powder on the basis of barium titanate -- barium titanate  $\text{BaTiO}_3$ , strontium titanate  $\text{SrTiO}_3$ , zirconic acid calcium  $\text{CaZrO}_3$ , and titanate-acid calcium  $\text{CaTiO}_3$  etc., although raised As typical dielectric powder  $((\text{Bax Sr (1-X)})) [\text{Sny Ti (1-y)}] \text{O}_3$ ,  $\text{Ba(Tix Sn (1-x)) O}_3$ ,  $\text{Bax Sr (1-x) TiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3\text{-CaZrO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , and  $\text{O(Zry TiO (Bax calcium (1-x)) (1-y))}_3$  etc. -- a 2 yuan system -- The compound of a system of 3 yuan is mentioned.

[0084] As insulator powder, the ceramic powder used for the ceramic green sheet of this invention and the same insulator powder are used preferably.

[0085] Although a well-known thing can be used as a photopolymer constituent, especially a desirable thing contains the acrylic copolymer, photoreaction nature compound, and photopolymerization initiator which have a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in the above-mentioned side chain. If the photosensitive paste containing the photopolymer constituent of this presentation is used, a detailed pattern ( $L$  (line breadth) /  $S$  (width-of-face spacing) = 20 micrometers / 20 micrometers) can be formed by the photolithography method.

[0086] In order to form a pattern on a ceramic green sheet using a photosensitive paste, a photosensitive paste is first applied on a green sheet with usual screen printing or a usual spin coat method, and it dries. Next, using the photo mask which has a circuit pattern, ultraviolet rays are irradiated selectively, and are exposed, and photo-curing of the photosensitive paste is carried out. Next, a developer removes an unexposed part and the detailed pattern as a mask is obtained. The process of exposure and development is performed like the case of the above-mentioned green sheet.

[0087] Although a non-hardened sheet is used for the green sheet which formed the veer hole with the carbide drill when embedding a conductor in the veer hole

of a green sheet, the embedded method is performed like \*\*\*\*.

[0088] Thus, a conductor, a resistor, a predetermined dielectric, or a predetermined insulator pattern is printed on a sheet front face. Moreover, a guide hole is made by the approach same with forming a veer hole. Next, the sheet of required number of sheets is accumulated using a guide hole, and it is 50-200kg/cm<sup>2</sup> at the temperature of 90-130 degrees C. It pastes up by the pressure and the sheet which consists of a multilayer substrate is produced.

[0089] Next, the ceramic multilayer substrate with which the above-mentioned sheet was calcinated with the firing furnace, and patterns, such as a conductor and a conductor, were formed in the veer hole is produced. A firing environments and temperature change with classes of a ceramic substrate or conductor. In the case of the low-temperature baking multilayer substrate which consists of ceramics or glass ceramics, it holds at the temperature of 850-1000 degrees C for several hours, and it calcinates an insulating layer. In an alumina, nitriding aluminum, or a mullite substrate, it calcinates over several hours at the temperature of about 1600 degrees C. With conductors, such as Cu, W, Mo, and W-Mo, it calcinates by the reducing atmosphere containing the neutrality and hydrogen of nitrogen etc. What is necessary is just the ambient atmosphere which enables oxidation of the organic substance, such as the acrylic copolymer which has a carboxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in the side chain contained in a green sheet at the time of baking, a photoreaction polymerization nature compound, organic dye, a stabilizing agent, a plasticizer, or a solvent, and evaporation. It can calcinate in the ambient atmosphere which the conductor contained 3-100 ppm of oxygen by Cu, W, Mo, and W-Mo as such a thing, and the remainder controlled by inert gas or steams, such as nitrogen or an argon. After holding burning temperature at 300-600 degrees C as temperature which it oxidizes [ temperature ] to organic binder completeness and evaporates it for 5 minutes to several hours, and holding at the temperature of 800-1600 degrees C for several hours, it produces a ceramic multilayer substrate.

[0090] As for the carbon content which remains in the multilayer substrate after

baking, it is desirable that it is 250 ppm or less. If there are many carbon contents which remain, problems, such as decline in the porosity of a multilayer substrate, lowering on the strength, an increment in a dielectric constant, an increment in dielectric loss, an increment in leakage current, or lowering of insulation resistance, will be produced. Moreover, 100 ppm or less of residual carbon contents are 50 ppm or less more preferably.

[0091]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. In addition, all are expressed with weight % unless especially concentration is refused by the following explanation.

[0092] Alumina powder of example 1 - 10A. ceramic component \*\*99.5% purity; the spherical powder end of the mean particle diameter of 1.7 micrometers, and specific surface area of 1.1m<sup>2</sup> / g.

\*\* KODI light powder; the spherical powder end of the mean particle diameter of 2.4 micrometers, and specific surface area of 5.0m<sup>2</sup> / g.

\*\* Glass-ceramics powder; 50% of alumina (inorganic filler) powder, 50% (glass presentations are SiO<sub>2</sub>; 60, CaO;20, aluminum 2O<sub>3</sub>; 20, MgO;5, B-2 O<sub>3</sub>;5, and TiO<sub>2</sub>; 3.) of glass powder, Impalpable powder of the glass powder was beforehand carried out in attritor, and it used the spherical powder end of powdered mean particle diameter, 2.2 micrometers, specific surface area, and 1.5m<sup>2</sup> / g.

B. ultraviolet-rays extinction agent \*\* organic dye; -- azo dye; -- Sudan IV (Sudan) Chemical formula; C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> O, molecular weight;380.45\*\* organic dye; azo dye; oil yellow alumnus (Oil Yellow alumnus)

Chemical formula; the polymer to which the addition reaction of the 0.4Eq (it corresponds to 40%) glycidyl methacrylate (GMA) was carried out to the carboxyl group (MAA) of the copolymer which consists of CH<sub>3</sub> C<sub>4</sub> H<sub>4</sub> N:NC<sub>10</sub>H<sub>4</sub> NH<sub>2</sub>, molecular-weight;261.33C. polymer binder 40% methacrylic acid (MAA), 30% of methylmetaacrylate (MMA), and 30% of styrene (St). The acid number of a polymer was 95.

[0093] D. Photoreaction nature compound (monomer)

Trimethylol propane thoria chestnut RATO E. solvent isopropyl alcohol (IPA), butyl alcohol (BA), and the mixed solvent of a methyl ethyl ketone (MEK) (16:2:82)

F. The photopolymerization initiator alpha-amino acetophenone was added 20% to total with a polymer and a monomer.

[0094] G. The sensitizer 2 and 4-diethyl thioxan ton were added 20% to total with a polymer and a monomer.

[0095] H. Plasticizer dibutyl phthalate (DBP) was added 30% to total with a polymer and a monomer.

[0096] I. A dispersant cation or "FUROREN" (G-700, maleic-acid partial ester system) was added 1.5% to ceramic powder.

[0097] The production solvent and polymer binder of a <production of green sheet> A. organic vehicle are mixed, stirring, it heated to 120 degrees C and all polymer binders were dissolved in homogeneity. Subsequently, a solution is cooled to a room temperature, and the photopolymerization initiator was added and it was made to dissolve. This solution was filtered using the filter of 400 meshes after that, and the organic vehicle was produced.

[0098] B. Predetermined carried out amount (it is 0.5% to ceramic powder) weighing capacity of the production organic dye of extinction agent addition powder, the cation dispersant was added to the solution dissolved in isopropyl alcohol (IPA), and it stirred to homogeneity by the homogenizer. Next, predetermined carrying out amount addition of the ceramic powder into this solution, and distributing and mixing at homogeneity, using the rotary evaporator, it dried at the temperature of 150-200 degrees C, and IPA was evaporated. in this way, the powder (being the so-called -- capsule processing was carried out) which coated homogeneity with the front face of the ceramics by the film of organic dye was produced. A powdered absorbance is shown in a table 1 and a table 2.

[0099] C. It added so that it might become the above-mentioned organic vehicle

with a predetermined presentation about a photoreaction nature compound, the powder (ceramic powder which carried out capsule processing by organic dye) of extinction agent addition, a FUIOREN dispersant, a sensitizer, a plasticizer, and a solvent, and by attritor, wet blending of the production of a slurry preparation slurry was carried out for 24 hours, and it was prepared. Furthermore, degassing was carried out with the vacuum agitator for 24 hours, and the slurry was adjusted. The viscosity of the produced slurry was measured by rotational frequency 50rpm with the Brookfield viscometer (type;RVDV-II+), and was 2000cps.

[0100] A slurry presentation is shown in a table 1 and a table 2.

[0101] D. Production shaping of a green sheet set the gap of the carrier film of polyester, and a blade to 0.7mm in the interior of a room which intercepted ultraviolet rays, and was performed with the doctor blade method by part for 20cm/in shaping rate. The thickness of the obtained green sheet was 145-155 micrometers.

[0102] E. After cutting the green sheet produced by exposure and the development above on 130mm square, it heated in temperature of 90 degrees C for 40 minutes, and the solvent was evaporated. Next, using the chromium mask which has the 3000 veer hole number of 60 micrometers of diameters using a chromium mask, an ultrahigh pressure mercury lamp is used from a top face, and it is light exposure 250 mJ/cm<sup>2</sup>. Ultraviolet-rays exposure was carried out. Next, it was immersed in 0.5% of the weight of the water solution of the monoethanolamine held at 25 degrees C, negatives were developed, and backwashing by water of the veer hole which has not carried out photo-curing using the spray after that was carried out.

[0103] F. a veer hole -- a conductor -- a tungsten, a silver-palladium alloy (when ceramic powder \*\* is used), or copper (when ceramic powder \*\* is used) thick film paste was embedded with screen printing (when ceramic powder \*\* is used), and the conductor for the interlayer connections of wiring was formed in embedding, next the veer hole of a green sheet.

[0104] G. The conductor pattern for signals was formed in the green sheet which embedded the conductor by the conductor pattern formation above E in the veer hole by photosensitive conductive paste. Pattern formation by production and this paste of photosensitive conductive paste was performed by the following approach. Moreover, pattern formation for voltage planes was performed with screen printing using nonphotosensitivity silver, commercial copper, and commercial tungsten paste. About the green sheet of the glass ceramics of \*\*, the photosensitive copper paste was used [ the photosensitive tungsten paste ] for the green sheet of the KODI light of \*\* for the photosensitive silver paste at the green sheet produced with the alumina powder of \*\* among the above-mentioned ceramic powder, respectively.

[0105] 1. Production 1-1 of photosensitive conductive paste The end of an electric conduction powder \*\* silver-palladium alloy powder (palladium 5%); the powder which has the spherical mean particle diameter of 1.5 micrometers, and specific surface area of  $0.15 \text{ m}^2 / \text{g}$  was used.

[0106] \*\* Copper powder; the powder which has the mean particle diameter of 3.0 micrometers of a polyhedron configuration, and specific surface area of  $0.32 \text{ m}^2 / \text{g}$  was used.

[0107] \*\* Tungsten powder; the powder which has the mean particle diameter of 2.0 micrometers of a polyhedron configuration, and specific surface area of  $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$  was used.

[0108] It added 89% by considering the above-mentioned electric conduction powder as a paste presentation, respectively.

[0109] 1-2 The polymer to which the addition reaction of the 0.4Eq (it corresponds to 40%) glycidyl methacrylate (GMA) was carried out to the carboxyl group (MAA) of the copolymer which consists of polymer binder 40% methacrylic acid (MAA), 30% of methylmethacrylate (MMA), and 30% of styrene (St). The acid number of a polymer was 100. The polymer was added 6%.

[0110] 1-3 Monomer trimethylol propane thoria chestnut RATO was added 4%.

[0111] 1-5 The glass frit of the presentation containing a glass frit calcium oxide

(5.0), a zinc oxide (28.1), boron oxide (25.0), a silicon dioxide (22.8), sodium oxide (8.8), a zirconium dioxide (4.5), and an alumina (5.8) was added 1%.

[0112] 1-4 Solvent gamma-butyrolactone 1-5 The photopolymerization initiator alpha-amino acetophenone was added 2% (it is 20% to total with a polymer and a monomer).

[0113] 1-6 Plasticizer dibutyl phthalate (DBP) was added 0.6% (10% of a polymer).

1-7 The sensitizer 2 and 4-diethyl thioxan ton were added 2% (it is the same as a photopolymerization initiator comparatively).

[0114] 1-8 Sensitization assistant p-dimethylamino ethyl benzoate ester (EPA) was added 2% (it is the same as a photopolymerization initiator comparatively).

[0115] The production solvent and polymer binder of a 1-9 organic vehicle are mixed, stirring, it heated to 80 degrees C and all polymer binders were dissolved in homogeneity. Subsequently, a solution is cooled to a room temperature, and the initiator was added and it was made to dissolve. After that, the filter of 400 meshes was passed and the solution was filtered.

[0116] 1-10 It added so that it might become the organic vehicle of the conductive paste production above with a predetermined presentation about conductive powder, a monomer, a plasticizer, a sensitizer, a sensitization assistant, and a solvent, and 3 rollers mixed and distributed at homogeneity and three kinds of pastes were produced. The presentation of a paste is shown in a table 2.

[0117] 1-11 The paste of the printing above was printed to the green sheet solid one using the screen made from polyester of 320 meshes, and at 80 degrees C, it held for 40 minutes and dried. Although the thickness of the spreading film after desiccation changed with classes of conductive powder, it was about 25 micrometers.

[0118] 1-12 Use the chromium mask in which the 30-50-micrometer detailed circuit pattern was formed for the spreading film produced by exposure and the development above, and they are light exposure and 500 mJ/cm<sup>2</sup> from a top face.

Ultraviolet-rays exposure was carried out. Next, it was immersed in 0.5% of the weight of the water solution of the monoethanolamine held at 25 degrees C, negatives were developed, and backwashing by water of the unexposed part was carried out using the spray after that.

[0119] H. a laminating silver-palladium alloy and a tungsten -- the green sheet of five sheets in which the conductor and the power circuit were formed -- a guide hole -- using -- putting -- 120 degrees C -- 150kg/cm<sup>2</sup> Thermocompression bonding was carried out by the pressure and the multilayer ceramic green sheet which consists of five layers was produced.

[0120] I. -- the layered product of five layer of sintering profit \*\*\*\* -- silver -- the case of a conductor -- 500 degrees C -- the inside of air -- 1 hour and copper -- after calcinating by having held for 24 hours in the nitrogen gas which contains 10 ppm of oxygen at 500 degrees C and evaporating a binder, a monomer, a plasticizer, and a sensitizer, in the case of the conductor, it sintered, and it obtained the multilayer substrate. The sheet of a KODI light of sintering temperature was 950 degrees C, and at 900 degrees C, the sheet of glass ceramics was held for 1.5 hours, and was performed.

[0121] The green sheet (sheet of an alumina) which used the tungsten as the conductor is H<sub>2</sub> gas (hydrogen) and N<sub>2</sub>. Baking of 24 hours was performed at 500 degrees C in the gas (nitrogen) ambient atmosphere, and after the debinder, it held for 1.5 hours, and sintered at the temperature of 1600 degrees C, and the multilayered ceramic substrate was obtained.

[0122] J. They are light exposure and 500 mJ/cm<sup>2</sup> about three kinds of green sheets, the alumina produced by the on-the-strength measurement above C of a green sheet, a KODI light, and glass ceramics. Ultraviolet-rays exposure was carried out and the tensile strength before and behind exposure of a green sheet was measured. The result was shown in a table 1.

[0123] K. The rate of change of resistance of the existence of poor open-circuit generating from leakage current and the veer hole section and a veer hole and the load (THB) trial in \*\* were performed about the ceramic multilayer substrate



after assessment baking. The THB test investigated early insulation resistance, impressed the direct current voltage of 50V between the insulating layers after 1500-hour maintenance under the environment of the temperature of 85 degrees C, and 85% of humidity further, and measured insulation resistance. The result was shown in a table 1 and a table 2. a conductor -- membranous specific resistance was measured by 4 terminal method.

[0124] Thus, since the ceramic multilayer substrate which formed the veer hole by the photolithography method using the green sheet containing the resin of a photoresist, performed pattern formation by photosensitive conductive paste further, and was produced can form a detailed veer hole and a detailed conductor pattern, it is advantageous to a miniaturization and especially densification. It was unnecessary, the screen for veer hole formation became self-alignment, and location gap like before was lost. Moreover, a uniform veer hole can be formed by photo-curing, since the veer hole is detailed, there is also no generating of the pore in the veer formation section, and an open circuit was not accepted at all. Consequently, high dependability was able to be acquired.

[0125] Moreover, as compared with the conventional multilayer substrate whose diameter of a veer hole is two to 3 times, signal propagation velocity decreased substantially.

[0126] since the cross-section configuration of the conductor pattern furthermore formed by the photolithography method serves as an abbreviation rectangle, the pattern design by CAD and CAM is possible -- becoming -- a conductor -- the flow of the current between circuits becomes smooth. When using in a RF field 100MHz or more especially, generating of a noise and fear of a cross talk decrease substantially. A reliable ceramic multilayer substrate is obtained.

[0127] Moreover, the sheet which is not hardened [ conventional ] increased greatly the green sheet which carried out photo-curing to 2.7-10.0MPa to 1.4MPa(s). Since veer hole processing comes to be also able to do a thin sheet and handling also becomes easy when reinforcement improved, the miniaturization of a ceramic multilayer substrate is expectable.

[0128]

[A table 1]

表 1

成 分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
①アルミナ	85	89			
②コーディライト			87	87	87
③ガラス-セラミックス					
①紫外線吸光剤	0.25	0.25	0.25	0.5	1.0
②紫外線吸光剤					
吸光度	55	50	51	70	86
ポリマーバインダー	7.5	5.5	6.5	6.5	6.5
モノマー	7.5	5.5	6.5	6.5	6.5
引っ張り強度 (MPa)	3.0	3.6	2.9	2.8	2.9
解像度 ( $\mu\text{m}$ )	30	30	30	30	30
比抵抗 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	10	12	3.5	3.2	3.0
リーク電流 (A)	6	4	5	5	4
初期絶縁抵抗 ( $\Omega$ )	$5.5 \times 10^{13}$	$6.5 \times 10^{13}$	$7.5 \times 10^{12}$	$7.2 \times 10^{12}$	$6.9 \times 10^{12}$
1500h 後の絶縁抵抗 ( $\Omega$ )	$3.0 \times 10^{12}$	$7.0 \times 10^{12}$	$6.5 \times 10^{12}$	$6.0 \times 10^{12}$	$5.0 \times 10^{12}$

[A table 2]

表 2

成 分	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
①アルミナ					
②コーディライト				87	87
③ガラスセラミックス	85	85	85		
①紫外線吸収剤				0.25	0.25
②紫外線吸収剤	0.15	0.5	1.0		
吸光度	45	55	70	52	53
ポリマーバインダー	10	7.5	7.5	9	10
モノマー	5	7.5	7.5	4	3
引っ張り強度 (MPa)	2.7	2.9	3.0	8.5	10
解像度 ( $\mu\text{m}$ )	30	30	30	30	40
比抵抗 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	3.0	3.2	3.1	3.4	3.1
リーク電流 (A)	6	7	6	5	5
初期絶縁抵抗 ( $\Omega$ )	$6.0 \times 10^{12}$	$5.5 \times 10^{12}$	$6.5 \times 10^{12}$	$8.0 \times 10^{12}$	$7.8 \times 10^{12}$
1500h 後の絶縁抵抗 ( $\Omega$ )	$4.5 \times 10^{12}$	$3.0 \times 10^{12}$	$3.0 \times 10^{12}$	$6.1 \times 10^{12}$	$5.5 \times 10^{12}$

The example 11 - 16 photosensitivity green sheet were produced on condition that the following.

[0129] A. The powder which has the KODI light powder mean particle diameter of 1.5 micrometers, and specific surface area of  $8\text{m}^2/\text{g}$  was used.

[0130] B ultraviolet-rays extinction agent organic dye; -- azo dye; -- Sudan IV (Sudan), chemical formula;  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ , and molecular weight; 380.45.

[0131] C. The acrylic copolymer (methacrylic ester-acrylic ester copolymer) and photosensitive polymer of polymer binder nonphotosensitivity. The photosensitive polymer binder used the polymer stated by C of the above-mentioned example 1.

[0132] D. Photoreaction nature compound (monomer)

The mixed solvent of a trimethylol propane thoria chestnut RATO E. solvent

methyl ethyl ketone (MEK), isopropyl alcohol (IPA), and a butanol (64:5:31).

[0133] F. 20% of total of a photopolymerization initiator alpha-amino acetophenone with photosensitive polymer and a monomer -- having added .

[0134] G. Plasticizer dibutyl phthalate (DBP) was added 30% to total with a polymer (photosensitivity and nonphotosensitivity) and a monomer.

[0135] H. A dispersant cation or "FUOREN" (G-700) was added 1.5% to ceramic powder.

[0136] The production solvent and the nonphotosensitivity and photosensitive polymer binder of a <production of green sheet> A. organic vehicle are mixed, stirring, it heated to 120 degrees C and all polymer binders were dissolved in homogeneity. Subsequently, a solution is cooled to a room temperature, and the photopolymerization initiator was added and it was made to dissolve. This solution was filtered using the filter of 400 meshes after that, and the organic vehicle was produced.

[0137] B. Predetermined carried out amount (it is 0.5% to ceramic powder) weighing capacity of the production organic dye of extinction agent addition powder, the cation dispersant was added to the solution dissolved in isopropyl alcohol (IPA), and it stirred to homogeneity by the homogenizer. Next, predetermined carrying out amount addition of the ceramic powder into this solution, and distributing and mixing at homogeneity, using the rotary evaporator, it dried at the temperature of 150-200 degrees C, and IPA was evaporated. In this way, the powder which coated homogeneity with the front face of the ceramics by the film of organic dye was produced. A powdered absorbance is shown in a table 3.

[0138] C. It added so that it might become the above-mentioned organic vehicle with a predetermined presentation about a photoreaction nature compound, the powder of extinction agent addition, a FUOREN dispersant, and a plasticizer, and with the ball mill, wet blending of the production of a slurry preparation slurry was carried out for 24 hours, and it was prepared. Furthermore, degassing was carried out with the vacuum agitator for 24 hours, and the slurry was adjusted.

[0139] The viscosity of the produced slurry was measured by rotational frequency 50rpm with the Brookfield viscometer (type;RVDV-II+), and was 2000cps.

[0140] A slurry presentation is shown in a table 3.

[0141] D. Production shaping of a green sheet set the gap with a blade to 0.7mm in the interior of a room which intercepted ultraviolet rays using the carrier film of polyester, and produced it with the doctor blade method by shaping rate 20 cm/min. The thickness of the obtained green sheet was 150 micrometers. Next, the hole of 100 micrometers of diameters of a veer hole was processed into the green sheet of one sheet of the size of 130mm angle 2000 in the punching press by metal mold.

[0142] E. a veer hole -- a conductor -- copper thick film paste was embedded with screen printing in the stopgap above-mentioned veer hole, it held for 40 minutes at 80 degrees C, and the solvent was dried.

[0143] F. Use a chromium mask for open Koji and they are light exposure and 200 mJ/cm<sup>2</sup> from a top face. Ultraviolet-rays exposure was carried out with the ultrahigh pressure mercury lamp, and photo-curing of the green sheet was carried out.

[0144] G. Solid printing was carried out with a photosensitive copper paste like F of the example 1 of the conductor pattern printing above at the sheet after the above-mentioned exposure, and at 80 degrees C, it held for 40 minutes and dried. The spreading thickness after desiccation was 25 micrometers.

[0145] H. Use the chromium mask which formed the fine pattern of 20-micrometer spacing in 20-40 micrometers for the spreading film produced on the sheet by exposure and the development above, and they are 800 mJ/cm<sup>2</sup> from a top face. Ultraviolet-rays exposure was carried out. Next, it was immersed in 0.5% of the weight of the water solution of the monoethanolamine held at 25 degrees C, negatives were developed, and backwashing by water of the unexposed part was further carried out using the spray.

[0146] I. -- after holding at 500 degrees C for 30 minutes and evaporating a polymer binder, a monomer, a sensitizer, a plasticizer, etc. in the nitrogen gas

which contains the spreading film in which the detailed pattern was formed on the baking green sheet, 10 ppm of oxygen, it sinters at 900 degrees C for 1 hour -- making -- copper -- a conductor -- the film was produced. The sheet lengthened the underlay powder of an alumina to the alumina substrate of the high grade which ground the front face, and calcinated lightly on the sheet further, having covered the weight.

[0147] J. the copper after assessment baking -- a conductor -- \*\*\*\*\* thickness, resolution, and specific resistance were measured and evaluated. Thickness was measured by the micrometer. resolution -- a conductor -- microscope observation of the film was carried out and the 20-40-micrometer line determined line spacing from which repeatability is acquired in a straight line that there is no lap as most detailed line spacing. Specific resistance measured electromotive force under the 30mA current by 4 terminal method, and asked for resistance. A result is shown in a table 3.

[0148] Thus, since line breadth/line spacing is detailed patterns (30 micrometers / 30 micrometers or less) and the circuit pattern of low resistance is obtained by the photolithography method using the conductive paste containing the resin of a photoresist, it can be used especially especially as conductive paste for inner layers of a ceramic multilayer substrate. Consequently, miniaturization of a ceramic multilayer substrate and densification are made much more possible.

[0149]

[A table 3]

表 3

成 分	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
コーディライト	87	87	87	87	87	87
紫外線吸光剤；スダンⅣ	0.25	0.25	0.25	0.05	0.1	1.0
感光性ポリマー	6	8	6	6	6	6
非感光性ポリマー	4	2	2	4	4	4
モノマー	3	3	5	3	3	3
光重合開始剤	1.8	2.2	2.2	1.8	1.8	1.8
吸光度	50	53	50	72	10	25
引っ張り強度 (MPa)	6.5	8.0	5.7	6.2	6.4	6.5
焼成導体膜厚 (μm)	12	12	13	12	13	11
解像度 (μm)	40	30	30	40	40	40
比抵抗 (μΩ・cm)	3.3	3.6	3.2	3.2	3.2	3.5

The green sheet of nonphotosensitivity [ the conditions of the example of comparison 1 following ] was produced. The used slurry presentation is as follows.

[0150] A. Ceramic powder KODI light powder; the spherical powder end of the mean particle diameter of 2.4 micrometers, and specific surface area of 5.0m<sup>2</sup> / g.

[0151] B. The mixed solvent of a polymer binder acrylate resin C. plasticizer dibutyl phthalate D. solvent methyl ethyl ketone, isopropyl alcohol, and a butanol (64:5:31)

E. the organic vehicle made to dissolve a polymer binder in the production solvent of a dispersant FUREN <production of green sheet> A. slurry -- using -- as a final slurry presentation -- KODI light powder, a binder, a dispersant, a plasticizer, and a solvent -- respectively -- 62, 15, 1, and 3 -- and it added 19%, and by attritor, wet blending was carried out for 24 hours, and it adjusted.

Furthermore, degassing was carried out with the vacuum agitator, and the slurry for sheet forming was produced.

[0152] B. It fabricated by gap 0.8mm of the carrier film of polyester, and a blade with the doctor blade method on 20cm conditions for /in shaping rate using the slurry of the green sheet production above. The thickness of the obtained green sheet was 150 micrometers.

[0153] Next, conductor pattern formation was tried to the green sheet using the photosensitive copper paste of the above-mentioned example 1. However, although various development conditions after exposure were changed and examined, an unexposed part could not be removed and pattern formation was not completed.

[0154] The photosensitive green sheet of the example of comparison 2 following was produced. That is, the green sheet of an alumina with a thickness of 160 micrometers was produced on the same conditions as an example 2 except not adding an ultraviolet-rays extinction agent. They are light exposure and 500 mJ/cm<sup>2</sup> to this green sheet. Ultraviolet-rays exposure was carried out on conditions. Next, although conductor pattern formation was tried using the photosensitive copper paste like the example 1 of a comparison, an unexposed part could not be developed and pattern formation was not completed. Moreover, although a knee and camber were accepted in the sheet after exposure and tensile strength was measured, as compared with the sheet which added the ultraviolet-rays extinction agent, they were 0.8MPa(s) and low strength.

[0155]

[Effect of the Invention] Since the organic solvent contained in the organic polymer contained in the raw sheet before baking, a plasticizer, a solvent, or various kinds of additives and a photosensitive paste reacted and an unexposed part was hardly able to remove at the time of development even if it is going to use a photosensitive paste and is going to carry out pattern formation on the ceramic green sheet of the conventional nonphotosensitivity, pattern formation was difficult. Moreover, even if it was going to use the photosensitive paste and



was going to carry out pattern formation on the conventional photosensitive ceramic green sheet, the ultraviolet curing of a green sheet was inadequate, the same problem as a nonphotosensitivity green sheet arose, and pattern formation was difficult. In this invention, since an ultraviolet-rays extinction agent is contained in a ceramic green sheet, a good pattern can be formed on a sheet using a photosensitive paste. This is based on the chemical resistance of a sheet and solvent resistance improving, a reaction with the organic solvent under photosensitive paste hardly occurring, and clearance of an unexposed part being made thoroughly, as a result of fully making the ultraviolet curing of a sheet. In addition to this, ultraviolet curing gives effectiveness, such as improvement in the dimensional accuracy of a sheet, and a mechanical strength. Especially tensile strength improves by leaps and bounds.

[0156] thus, since a photosensitive paste is used and pattern formation can be carried out on a ceramic green sheet, a detailed conductor (last shipment=30micrometer / 30 micrometers), a resistor, a dielectric, and insulator pattern formation become possible, and the conductor pattern of low resistance obtains -- having -- the object for the inner layers of a ceramic multilayer substrate -- formation of a conductor is attained. Moreover, since the tensile strength of a sheet improves substantially, it is effective in thin-film-izing of a green sheet. Miniaturization of a ceramic multilayer substrate and densification are made much more possible these results.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a graph showing the relation between measurement wavelength and an absorbance.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DRAWINGS

---

[Drawing 1]

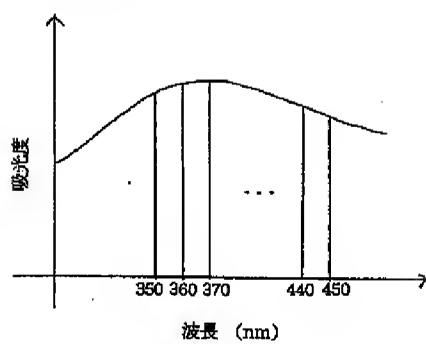


图 1

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-135386

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/10		C 7511-4E		
G 0 3 F 7/004	5 0 1			
	5 0 6			
H 0 5 K 1/03		B 7011-4E		
3/46		H 6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 20 頁)

(21)出願番号	特願平5-279880	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成5年(1993)11月9日	(72)発明者	正木 孝樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	岩永 慶二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	芳村 亜紀子 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 セラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法

## (57)【要約】

【構成】セラミックス粉末、感光性樹脂組成物および紫外線吸光剤を含有するセラミックス・グリーンシートに、紫外線の照射と、ヴィアホールを形成を行った後、該グリーンシート上に感光性ペーストを用いてパターン形成する方法。

【効果】セラミックス・グリーンシート上に感光性ペーストを用いて良好なパターンを形成できる。したがって、得られるパターンは微細なものとなる。紫外線を照射することにより、シートの耐溶剤性、耐薬品性、寸法精度、機械的強度（特に引っ張り強度）が大幅に向上する。セラミックス・グリーンシート上に感光性ペーストを用いて良好なパターンを形成できる。したがって、得られるパターンは微細なものとなる。また、シートの薄膜化が可能となるので、セラミックス多層基板の小形化、高密度化を一層可能にすることができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の(1)～(3)の工程を含むことを特徴とするセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

(1) セラミックス粉末、光硬化性樹脂組成物および紫外線吸光剤を含有するシートスラリー組成物を支持体上に塗布、乾燥し、セラミックス・グリーンシートを作製する工程、

(2) 該セラミックス・グリーンシートに紫外線の照射と、ビアホールの形成を行なう工程、

(3) ヴィアホールの形成されたセラミックス・グリーンシート上に感光性ペーストを塗布、乾燥、選択的に露光、現像することによりパターンを形成する工程。

【請求項2】 上記(2)工程において、紫外線の選択的な照射、現像によりヴィアホールを形成することを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項3】 上記(2)工程において、紫外線の照射により該セラミックス・グリーンシートの少なくとも表面を光硬化した後に、ヴィアホールを形成することを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項4】 上記(2)工程において、ヴィアホールを形成した後に、紫外線の照射によりセラミックス・グリーンシートの少なくとも表面を光硬化することを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項5】 感光性ペーストが、感光性導電ペースト、感光性抵抗ペースト、感光性誘電ペーストおよび感光性絶縁ペーストの群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項6】 感光性導電ペーストが、導電体粉末および感光性樹脂組成物を含有することを特徴とする請求項5記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項7】 感光性抵抗ペーストが、抵抗体粉末および感光性樹脂組成物を含有することを特徴とする請求項5記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項8】 感光性誘電ペーストが、誘電体粉末および感光性樹脂組成物を含有することを特徴とする請求項5記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項9】 感光性絶縁ペーストが、絶縁体粉末および感光性樹脂組成物を含有することを特徴とする請求項5記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

2

【請求項10】 有機染料がアゾ系染料であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項11】 セラミックス粉末が紫外線吸光剤により被覆されていることを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項12】 紫外線吸光剤の350～450nmにおける吸光度の積分値が10～150であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項13】 紫外線吸光剤の350～450nmにおける吸光度の積分値が20～100であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項14】 シートスラリー組成物が、セラミックス粉末、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物および光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項15】 セラミックス粉末が、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、ムライト、コーディライト、スピネル、フォルステライト、アノーサイト、セルジアン、シリカおよび窒化アルミの群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項16】 セラミックス粉末が、酸化物換算表記で

SiO <sub>2</sub>	30～70重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5～25重量%
CaO	5～25重量%
MgO	0～10重量%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3～50重量%
TiO <sub>2</sub>	0～15重量%

の組成範囲で、総量が95重量%以上となるガラス組成粉末40～60重量%と、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、ムライト、コーディライト、スピネル、フォルステライト、アノーサイト、セルジアン、シリカおよび窒化アルミの群から選ばれた少なくとも一種の無機フィラー粉末60～40重量%との原料混合物であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

【請求項17】 シートスラリー組成物が、安定化剤を含有することを特徴とする請求項1記載のセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、焼成セラミックス基板

などの形成に好適に用いられるセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法に関するものである。セラミックス・グリーンシートとは、半導体素子を搭載し、かつそれらを相互に配線した高密度実装などに好適に用いられる焼成セラミックス基板、特に多層セラミックス基板に好適に用いられるセラミックスで作製したグリーンシートであり、さらに、セラミックス多層基板の内層用電極の微細な回路パターンおよび微細なヴィアホール形成に有効なグリーンシートのことである。

#### 【0002】

【従来の技術】多層セラミックス基板は、主としてグリーンシート積層法によって作製されている。グリーンシート積層法は、導体を印刷し、ヴィアホール加工を済ませたグリーンシートを多数枚積層して熱圧着後、同時に焼成して多層基板とする方法である。

【0003】従来のセラミックス・グリーンシートは、特開平1-232797号公報や特開平2-141458号公報に記載のごとく、通常、セラミックス粉末、有機バインダー、可塑剤、溶媒および必要に応じて分散剤などを適宜配合した後、混合してスラリーとした後、得られたスラリーをドクターブレード法などの公知の方法によってグリーンシートを形成している。得られたグリーンシートはカッターあるいは打抜き型によって所望の形状に加工した後、さらにヴィアホールやスルーホール（以下ヴィアホールで代表して説明する）を設けるためグリーンシートにパンチ・ダイによる金型やレーザでの穴あけ加工を行なう。つづいて、グリーンシートに通常のスクリーン印刷法によってヴィアホール内に導電ペーストを充填する。

【0004】また、特開昭63-64953号公報および特開平2-204356号公報には、セラミックス原料、紫外線硬化型液状化合物および光重合開始剤を含有する組成物に紫外線を照射して硬化させたセラミックス・グリーンシートやガラスセラミックス・グリーンシートにビスアジド化合物を含むグリーンシートが提案されている。

【0005】一方、従来グリーンシート上に導体パターンを形成するには、導電ペーストを用いたスクリーン印刷法が用いられてきたが、この方法では $L$ （線幅）/ $S$ （幅間隔） $= 80 \mu m / 80 \mu m$ 以下の微細パターンの形成は困難である。そこで、最近、フォトリソグラフィ（写真製版技術）法を利用して微細な導体パターン形成ができる感光性導電ペーストが提案されている。この感光性導電ペーストは銅、金あるいはタングステンなどの導電粉末、感光性樹脂、光重合開始剤、および溶媒などを含んだ組成物のペーストからなる。このペーストを焼成後のセラミックス基板などにスクリーン印刷法で塗布した膜を乾燥後、回路パターンを有するフォトマスクを用いて紫外線を照射し、露光部を硬化する。次に、現像液を用いて未露光部の硬化していない部分を除去してパ

ターン形成する。しかしながら、焼成していないグリーンシート上に感光性導電ペーストを用いて導体パターンを形成しようとする場合には、グリーンシートの耐薬品性や耐溶解性が劣るため導電ペーストに含有する有機溶媒とグリーンシート中のポリマーバインダーとが反応し、現像時に未露光部の除去が非常に難しいという問題があった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、セラミックス・グリーンシート上に感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ法により良好なパターンを形成する方法を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、以下の（１）～（３）の工程を含むことを特徴とするセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成する方法により達成される。

（１）セラミックス粉末、光硬化性樹脂組成物および紫外線吸光剤を含有するシートスラリー組成物を支持体上に塗布、乾燥し、セラミックス・グリーンシートを作製する工程、（２）該セラミックス・グリーンシートに紫外線の照射と、ヴィアホールの形成を行なう工程、

（３）ヴィアホールの形成されたセラミックス・グリーンシート上に感光性ペーストを塗布、乾燥、選択的に露光、現像することによりパターンを形成する工程。

【0008】すなわち、本発明はセラミックスで作製したグリーンシート自体に感光性を付与せしめることが重要であり、感光性を付与したグリーンシートに紫外線を照射して光硬化させた後、グリーンシート上に感光性ペーストによりパターンを形成できるものである。

【0009】本発明の（１）工程において使用されるシートスラリー組成物について説明する。シートスラリー組成物は、セラミックス粉末、光硬化性樹脂組成物および紫外線吸光剤を含有する。

【0010】本発明において使用されるセラミックス粉末としては特に限定されず、低温焼成用など公知のセラミック絶縁材料がいずれも適用できる。

【0011】本発明において使用されるセラミックス粉末としては、セラミックス粉末単独、ガラスセラミックス複合系、結晶化ガラスなどがあげられる。

【0012】セラミックス粉末単独で用いる場合の例としては、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）、ジルコニア（ $ZrO_2$ ）、マグネシア（ $MgO$ ）、ベリリア（ $BeO$ ）、ムライト（ $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ）、コーディライト（ $5SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2MgO$ ）、スピネル（ $MgO \cdot Al_2O_3$ ）、フォルステライト（ $2MgO \cdot SiO_2$ ）、アノーサイト（ $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ）、セルジアン（ $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ）、シリカ（ $SiO_2$ ）、クリノエンスタタイト（ $MgO \cdot SiO_2$ ）、窒化アルミ（ $AlN$ ）などの粉

末、あるいは低温焼成セラミックス粉末があげられる。

【0013】ガラスーセラミックス複合系の例としては、例えば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ および必要に応じて $\text{MgO}$ および $\text{TiO}_2$ を含むガラス組成粉末と、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、ムライト、コーディライト、スピネル、フォルステライト、アノーサイト、セルジアン、シリカおよび窒化アルミの群から選ばれる少なくとも一種の無機フィラー粉末との原料混合物があげられる。より好ましくはセラミックス粉末が酸化物換算表記で

$\text{SiO}_2$	30～70重量%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5～25重量%
$\text{CaO}$	5～25重量%
$\text{MgO}$	0～10重量%
$\text{B}_2\text{O}_3$	3～50重量%
$\text{TiO}_2$	0～15重量%

の組成範囲で、総量が95重量%以上となるガラス組成粉末40～60重量%と、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、ムライト、コーディライト、スピネル、フォルステライト、アノーサイト、セルジアン、シリカおよび窒化アルミの群から選ばれた少なくとも一種の無機フィラー粉末60～40重量%との原料混合物である。すなわち、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ の組成範囲は、ガラス組成粉末中の割合であり、これらの成分がガラス組成粉末中で総量95重量%以上であることが好ましい。残りの5重量%は $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}$ 酸化物、 $\text{Cr}$ 酸化物、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Co}$ 酸化物などを含有することができる。

【0014】ガラスーセラミックス複合系の具体例としては、 $\text{SiO}_2$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 $\text{PbO}$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスなどに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、石英( $\text{SiO}_2$ )、 $\text{ZrO}_2$ 、コーディライトなどのセラミックス成分を加えたものがあげられる。

【0015】ガラス組成粉末中の $\text{SiO}_2$ は30～70重量%の範囲であることが好ましく、30重量%未満の場合はガラス層の強度や安定性が低下し、また誘電率や熱膨張係数が高くなり所望の値から外れやすい。また70重量%より多くなると焼成基板の熱膨張係数が高くなり、また1000℃以下の焼成が困難となる。

【0016】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は5～25重量%の範囲で配合することが好ましい。5重量%未満ではガラス相中の強度が低下するうえ、1000℃以下での焼成が困難となる。25重量%を越えるとガラス組成をフリット化する温度が高くなり過ぎる。

【0017】 $\text{CaO}$ は5～25重量%の範囲で配合するのが好ましい。5重量%より少なくなると所望の熱膨張係数が得られなくなり、また1000℃以下での焼成が困難となる。25重量%を越えると誘電率や熱膨張係数

が大きくなり好ましくない。 $\text{MgO}$ は0～10重量%の範囲で配合することが好ましく、これによりガラスの熔融温度の制御が容易になる。10重量%を越えると得られる基板の熱膨張係数が高くなる。

【0018】 $\text{B}_2\text{O}_3$ はガラスフリットを1300～1450℃付近の温度で溶解するため、および $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多い場合でも誘電率、強度、熱膨張係数、焼結密度などの電気、機械および熱的特性を損なうことのないようにセラミックス焼成温度を800～1000℃の範囲に制御するために配合することが好ましく、配合量としては3～50重量%の範囲が好ましい。3重量%未満では、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が多すぎるとセラミックスの強度が低下しやすく、また50重量%を越えると、ガラスの安定性が低下し、無機フィラー(結晶)とガラスとの反応による再結晶化が速くなり、また、多層基板とした場合にガラス相が滲み出る現象が起こり好ましくない。

【0019】 $\text{TiO}_2$ は0～15重量%の範囲で配合することが好ましい。本発明の低温焼成セラミックス基板は焼成前には非晶質ガラスと無機フィラーとの混合物であるが、フィラーの種類によっては非晶質ガラスとセラミックスと結晶化ガラスの部分結晶化セラミックスとなっていると推定される。 $\text{TiO}_2$ は結晶化ガラスの生成において有効な核形成物質として作用し、上記範囲にあることが好ましい。

【0020】無機フィラー粉末は、基板の機械的強度の向上や熱膨張係数を制御するのに有効であり、とくにアルミナ、ジルコニア、ムライト、コーディライト、アノーサイトはその効果が優れている。無機フィラーの割合が60重量%を越えると焼結しにくくなり、1000℃以下で焼結することが困難になる。また40重量%未満では、熱膨張係数の制御や低誘電率の基板が得られにくくなる。したがって、無機フィラー粉末をこの範囲とすることによりセラミックスの焼成温度を800～1000℃とし、強度、誘電率、熱膨張係数、焼結密度、体積固有抵抗、収縮率を所望の特性とすることができる。

【0021】本発明で使用される無機フィラー粉末中、不純物として、0～5重量%までの $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}$ 酸化物、 $\text{Cr}$ 酸化物、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Co}$ 酸化物などを含有することができる。

【0022】ガラス組成粉末の作製法としては、例えば、原料である $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ などを所定の配合組成となるように混合し、1250～1450℃で熔融後、急冷し、ガラスフリットにしてから粉碎して0.5～3 $\mu\text{m}$ の微細な粉末とする方法がある。原料としては、高純度の炭酸塩、酸化物、水酸化物などを使用できる。またガラス粉末の種類や組成によっては99.99%以上の超高純度なアルコキシドや有機金属の原料を使用し、ゾル・ゲル法で均質に作製した粉末を使用すると低誘電率で、緻密で、高強度なセラミックス基板が得られるので好まし

い。

【0023】結晶化ガラスの具体例としては、 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系や $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系の結晶化ガラスなどが使用される。結晶化ガラスはたとえば $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ に $B_2O_3$ と核形成物質を加えて、 $900\sim1000^\circ C$ で焼成し、コーディライト結晶を析出させ高強度化を図ったものや、 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ に $B_2O_3$ と核形成物質を加え、スポジュメンを析出させ、同じく高強度化を図ったものも使用される。

【0024】上記において使用するセラミックス粉末の粒子径および比表面積は作製しようとするグリーンシートの厚みや焼成後の収縮率を考慮して選ばれるが、粉末の場合は粒子径 $0.2\sim4\mu m$ 、比表面積 $2\sim30m^2/g$ を同時に満たすことが好ましい。より好ましい範囲は粒子径 $0.5\sim3\mu m$ 、比表面積 $2\sim20m^2/g$ である。この範囲にあると紫外線露光時において光が十分透過し、上下の孔径差のない均一なヴィアホールが得られる。粉末粒子径が $0.2\mu m$ 未満の場合、または、比表面積が $30m^2/g$ を越える場合、粉末が細くなりすぎて露光時において光が散乱されて未露光部分を硬化するようにになる。このため現像時に真円度のあるヴィアホールが得られなくなる。また焼成後の収縮率が大きくなり高精度のグリーンシートが得られない。粉末の形状としては、球状であることが好ましく、粒度分布が鋭いと紫外線露光時に散乱の影響を低く抑制できるので好ましい。

【0025】本発明のセラミックス・グリーンシートの形成に用いられる光硬化性樹脂としては、従来から公知の光硬化性樹脂を適用することができる。これらの光硬化性樹脂からなる感光層は活性な光線を照射することにより不溶化する層である。光硬化性物質の例としては、

(1) 1分子に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマーやオリゴマーを適当なポリマーバインダーと混合したもの。

(2) 芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を適当なポリマーバインダーと混合したもの。

(3) 既存の高分子に感光性の基をペンダントさせることにより得られる感光性高分子あるいはそれを改質したもの。

(4) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの。

などがあげられる。

【0026】特に好ましい光硬化性樹脂組成物は、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物および光重合開始剤を含有するものであり、この共重合体は不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物を共重合させて形成したアクリル系共重合体に、エチレン性不飽和基を側鎖に付加させ

ることによって製造することができる。

【0027】不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、これらの酸無水物などがあげられる。一方、エチレン性不飽和化合物の具体的な例としては、メチルアクリラート、メチルメタアクリラート、エチルアクリラート、エチルメタアクリラート、*n*-プロピルアクリラート、イソプロピルアクリラート、*n*-ブチルアクリラート、*n*-ブチルメタアクリラート、*sec*-ブチルアクリラート、*sec*-ブチルメタアクリラート、イソブチルアクリラート、イソブチルメタアクリラート、*tert*-ブチルアクリラート、*tert*-ブチルメタアクリラート、*n*-ペンチルアクリラート、*n*-ペンチルメタアクリラート、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレンなどがあげられるが、これらに限定されない。これらのアクリル系主鎖ポリマーの主重成分として前記のエチレン性不飽和化合物の中から少なくともメタクリル酸メチルを含むことによって熱分解性の良好な共重合体を得ることができる。

【0028】側鎖のエチレン不飽和基としてはビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基のようなものがある。このような側鎖をアクリル系共重合体に付加させる方法としては、アクリル系共重合体中のカルボキシル基にグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0029】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジールエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジールエーテル、クロトン酸グリシジールエーテル、イソクロトン酸グリシジールエーテルなどがあげられる。また、アクリル酸クロライド化合物としては、アクリル酸クロライド、メタアクリル酸クロライド、アリルクロライドなどがあげられる。これらのエチレン性不飽和化合物あるいはアクリル酸クロライドの付加量としては、アクリル系共重合体中のカルボキシル基に対して $0.05\sim1$ モル当量が好ましく、さらに好ましくは $0.1\sim0.8$ モル当量である。付加量が $0.05$ モル当量未満では感光特性が不良となりパターンの形成が困難になるため好ましくない。また、付加量が $1$ モル当量より大きい場合は、未露光部の現像液溶解性が低下したり、塗布膜の硬度が低くなり好ましくない。

【0030】こうして得られた側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル重合体の酸価(AV)は $50\sim180$ が好ましく、より好ましくは $70\sim140$ である。さらに好ましくは $80\sim120$ の範囲である。酸価が $50$ 未満であるとエチレン性不飽和基の量が増加し、感光性を有するカルボキシル基の割合が低下



するので現像許容幅が狭いうえ、ヴィアホールエッジの切れが悪くなる。また酸価が180を越えると未露光部の現像液に対する溶解性が低下するようになるため現像液濃度を濃くすると露光部まで剥がれが発生し、高精度を有するヴィアホールが得られにくくなる。またグリーンシートの硬度が低下する。また上記の好ましい酸価を有するポリマにおいてポリマの分子量分布が鋭いほど、現像特性が向上し、微細なヴィアホールが得られるので好ましい。

【0031】これらの光硬化性樹脂は、ポリマーバインダーとして作用するものであるが、ポリマーバインダー成分として非感光性ポリマーを含有することが好ましい。ポリマーバインダー成分として非感光性ポリマーを含有すると露光前のグリーンシートの引っ張り強度や伸びを高くすることができるので好ましい。引っ張り強度が向上するとグリーンシートの厚みを20~40μmに薄くすることができる。具体的には非感光性ポリマーとして、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、-メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。また感光性物質が感光性モノのみを含む場合には、このような非感光性ポリマーバインダーを含むことが機械的強度を向上させる上で重要である。このような非感光性ポリマーバインダーの溶媒としてはアルコール、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、ブタノール、メチルイソブチルケトン、イソホロン、イソプロピルアルコールなどが適宜用いられる。また、ポリマーバインダーは可塑剤や分散剤を含んでも良い。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどが用いられる。分散剤としては、ソルビタン酸エステル、アルキレングリコール、ポリカルボン酸類などが好ましく用いられる。非感光性ポリマーの含有量は感光性ポリマーバインダーの5~80重量%であるのが好ましい。5重量%未満では、伸びの向上に対して効果が低く、80重量%を越えるとグリーンシートに紫外線を照射しても十分硬化されないでグリーンシートの耐薬品性や耐溶解性や機械的強度が向上しない。後のヴィアホール形成をフォトリソグラフィ法で行なわない場合には、非感光性ポリマーバインダーの含有量は、6~15重量%で十分である。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、-メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【0032】本発明で使用される光反応性化合物は光反応性を有する炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物で、その具体的な例としてアリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキ

シトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよび上記のアクリラートをメタクリラートに変えたもの、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体は、光反応性化合物に対して、通常重量比で0.1~10倍量、好ましくは0.5~5倍量用いる。該アクリル系共重合体の量が少なすぎると、スラリーの粘度が小さくなり、スラリー中での分散の均一性が低下するおそれがある。一方、アクリル系共重合体の量が多すぎれば、未露光部の現像液への溶解性が不良となる。

【0033】本発明で使用される光重合開始剤の具体的な例として、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオ

キサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジルーメトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 $\beta$ -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1, 2-ブタジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパンジオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4, 4'-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン及びエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0034】光重合開始剤は、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応性化合物の和に対し、0.1~50重量%の範囲で添加され、より好ましくは、2~25重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0035】本発明において、グリーンシートを紫外線によって効果的に硬化させることあるいはヴィアホール形成のために、シートスラリー組成物に紫外線(UV)吸収剤を添加することが重要である。紫外線吸収効果の高い吸収剤を添加することによって高解像度が得られる。

【0036】すなわち、セラミックス粉末だけでは、紫外線がセラミックス粉末によって散乱されて余分な部分まで光硬化し、現像してもヴィアホールが良好に形成できない。この原因について本発明者らが鋭意検討を行った結果、散乱された紫外線光が吸収されてあるいは弱められて露光マスクによる遮光部分にまでまわり込むことが原因であることが判明した。したがって紫外線吸収剤を添加することによって散乱光のまわり込みがほぼ回避され、マスク部分の感光性樹脂の硬化を防ぎ、露光マスクに相当したパターンが形成されるようになる。またグ

リーンシートの下部まで光が吸収されることなく透過し、光硬化の機能を十分満足し、高精度なヴィアホールが形成できる。

【0037】また、紫外線吸収剤がない場合、シートに紫外線を照射しても、セラミックス粉末によって反射、散乱されてシートの表面の一部しか硬化されないためグリーンシートの耐薬品性や機械強度の向上はほとんど認められず、また、紫外線照射後のグリーンシートに曲りや反りが発生し、高寸法精度が必要なグリーンシートが得られず、機械強度も低くなる。しかしながら吸収剤を添加した場合は、紫外線が効果的に吸収されてグリーンシートの下部まで達することができるので、シートの内部まで均一に光硬化されてグリーンシートの耐薬品性、寸法精度が向上し、さらに機械強度が大幅に向上する。特に引っ張り強度は通常2~5倍増加する。

【0038】紫外線吸収剤としては350~450nmの波長範囲で高UV吸光度を有する有機染料が好ましく用いられる。有機染料としては、高い吸光度を有する種々の染料が使用できるが、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系染料などが使用できる。これらの中でも特にアゾ系染料が好ましい。有機染料は、吸収剤として添加した場合にも焼成時に蒸発するため焼成後の基板中に残存しないので吸収剤による絶縁抵抗の低下がないので好ましい。

【0039】アゾ系染料としての代表的なものとして、スタンブルー(Sudan Blue,  $C_{22}H_{18}N_2O_2 = 342.4$ )、スダンR( $C_{17}H_{14}N_2O_2 = 278.31$ )、スダンII( $C_{18}H_{14}N_2O = 276.34$ )、スダンIII( $C_{22}H_{16}N_4O = 352.4$ )、スダンIV( $C_{24}H_{20}N_4O = 380.45$ )、オイルオレンジSS(Oil Orange SS,  $CH_3C_6H_4N:NC_{10}H_6OH = 262.31$ )、オイルバイオレット(Oil Violet,  $C_{24}H_{21}N_5 = 379.46$ )、オイルイエローOB(Oil Yellow OB,  $CH_3C_4H_4N:NC_{10}H_4NH_2 = 261.33$ )などがあるが、250~520nmで吸収することができる染料が使用できる。

【0040】有機染料の添加量は、①グリーンシートの光硬化が効果的になされて機械強度や耐薬品性や向上すること、②ヴィアホールの真円度が高く、ヴィアホール形成した後の上部と下部とのヴィアホール孔径差が少ないこと、③焼成後のセラミックス基板特性である曲げ強度、絶縁抵抗、誘電率、熱膨張特性などを低下させないことなどの条件を満たす範囲であり、セラミックス粉末に対して0.05~2重量%が好ましい。0.05重量%未満では紫外線吸収剤の添加効果が減少し、2重量%を越えると吸収剤の量が多すぎて紫外線を照射した時に、下部に達するまでにセラミックス粉末によって吸収されてしまいヴィアホールの形成不良やグリーンシート

が内部まで均一に光硬化されずに機械強度や耐薬品性が低下するので好ましくない。また焼成後の基板特性も低下するので好ましくない。より好ましくは0.10～0.7重量%である。

【0041】有機染料からなる紫外線吸光剤の添加方法としては、以下の方法によることが好ましい。すなわち、有機染料を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製する。次に該有機溶媒中にセラミックス粉末を混合・攪拌しながら乾燥する。この方法によってセラミックス粉末の個々の粉末表面に均質に有機染料の膜をコートしたい

わゆるカプセル状の粉末が作製できる。

【0042】本発明において、好ましい吸光度の積分値(350～450nm)の範囲がある。すなわち、吸光度の積分値は粉末の状態で測定されるもので、有機染料、あるいは無機粉末の表面を有機系染料でコートした粉末について測定される。

【0043】本発明で、吸光度は下記のように定義される。すなわち、市販の分光光度計を使用して積分球の中で光を測定用試料に当て、そこで反射された光を集めて検出する。また積分球により検出された光以外は、すべ

て吸収光とみなして下記の式から求められる。

【0044】対照光の光強度を $I_r$ ( $I_r$ は試料の吸光度を測定する前に、積分球内面に塗布してある材料と同じ材料の $BaSO_3$ を試料台に取り付けて反射による光強度を測定したデータ)試料に入射した光の光強度を $I$ 、試料に当たった後、吸収分の光強度を $I_o$ とすると、試料からの反射分の光強度は $(I - I_o)$ で表わされ、吸光度は下記の(1)式ように定義される。上記で光強度の単位は、 $W/cm^2$ で表わす。

【0045】

$$\text{吸光度} = -\log \left( (I - I_o) / I_r \right) \quad (1)$$

吸光度の測定は下記のように行う。

1. 吸光剤を添加した粉末をプレス機で直径20mm、厚み4mmのサイズに成型する。

2. 次に分光光度計を用いて積分球の反射試料の取り付け口に粉末の成型体を取り付けて、反射光による吸光度を波長範囲200～650nmで測定すると図1のようなグラフが得られる。縦軸は(1)式の吸光度で、横軸は測定波長を示す。

3. 次に図1で波長350～450nmの範囲を10nm毎の10区間に分け、それぞれの区間毎の面積を求める。面積は次のように求められる。

【0046】例えば、

350nmのときの吸光度を0.75

360nmのときの吸光度を0.80

370nmのときの吸光度を0.85

・

・

440nmのときの吸光度を0.60

450nmのときの吸光度を0.55として、

350～360nmの部分の面積をAとし、台形とみなすとAは下記のように計算される。

$$\text{面積} A = (0.75 + 0.80) \times 10 / 2 = 7.75$$

同様に面積Bは

$$\text{面積} B = (0.80 + 0.85) \times 10 / 2 = 8.25$$

・

・

同様に面積Jは

$$\text{面積} J = (0.60 + 0.55) \times 10 / 2 = 5.75$$

となる。10区間の面積の合計Sは下記のようにして求められる。

$$S = A + B + C + \dots + J$$

上記の面積Sを、350～450nmにおける吸光度の積分値として定義した。

【0047】本発明でフォトリソグラフィ法でヴィアホールを形成した後に、感光性ペースト(感光性の導電ペースト、絶縁ペースト、誘電体ペーストあるいは抵抗ペーストなど)でパターン形成する場合の吸光度の積分値の好ましい範囲は、20～100であり、さらに好ましい範囲は30～70である。吸光度の積分値が20未満であると紫外線露光時において光がグリーンシートの下まで十分透過する前に粉末によって散乱されて未露光部を硬化するようになり、真円度のあるヴィアホール形成ができなくなる。また吸光度が100を超えると光がグリーンシートの下部に達する前に粉末に吸収されてしまい、下部のシートまで光が透過しないため光硬化できなくなる。この結果、現像時に剥がれるようになり、ヴィアホールの形成が困難になる。

【0048】本発明で超硬ドリルによるパンチング加工でヴィアホールを形成したグリーンシートを使用して感光性導電ペーストでパターン形成する場合は、吸光度の積分値は10～150であることが好ましい。グリーンシートの表面層だけを紫外線の照射によって光硬化するのに十分であれば良いが、10未満であると紫外線が粉末によって反射、散乱されてしまい光硬化が十分に行われない。また150を超えると紫外線が表面の一部で吸収されてしまい耐薬品性や機械強度が向上しないので好ましくない。

【0049】本発明においてセラミックス粉末に含まれるPb, Bi, Fe, Ni, Mn, Co, Mgなどの金属およびその酸化物が、ペースト中に含有する感光性ポリマーのカルボキシル基と反応してペーストが短時間でゲル化し、塊となりペーストとして印刷できなくなる場合がある。これはポリマーと上記の金属や酸化物粉末とのイオン架橋反応と推定されるが、このような架橋反応を防止するために感光性ポリマーには勿論のこと、光反応性化合物、光重合開始剤あるいは可塑剤などに悪い影響を与えない化合物(安定化剤)を添加してゲル化を防止することが好ましい。すなわち、ゲル化反応を引き起こす金属や酸化物粉末との錯体化、あるいは酸官能基

との塩形成などの効果のある化合物で粉末を表面処理し、感光性グリーンシートを安定化させる。そのような安定化剤としては、トリアゾール化合物が好ましく使用できる。トリアゾール化合物の中でも特にベンゾトリアゾールが有効に作用する。また、ヘキサメチレンテトラミン、ナフテン酸リチウムなどもゲル化抑制に効果がある。

【0050】ベンゾトリアゾールを用いてセラミックス粉末の表面処理をする方法は以下の通りである。すなわち、セラミックス粉末に対して所定の量のベンゾトリアゾールを酢酸メチル、酢酸エチル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解し、これらの粉末が十分に浸ることができるように溶液中に1~24時間浸漬する。浸漬後、好ましくは20~30℃下で自然乾燥して溶媒を蒸発させてトリアゾール処理を行った粉末を作製する。

【0051】本発明において使用される安定化剤の割合（安定化剤/セラミックス粉末）は0.2~4重量%が好ましく、さらに0.4~3重量%であることがより好ましい。0.2重量%未満ではポリマーの架橋反応を防止するのに効果がなく、短時間でゲル化する。また4重量%を越えると安定化剤の量が多くなり過ぎて非酸化性雰囲気中でのグリーンシートの焼成時においてポリマー、モノマーおよび安定化剤などの脱バインダーが困難となり、基板の特性が低下する。

【0052】本発明においてセラミックス・グリーンシート中（シートスラリー組成物中）に、増感剤、増感助剤、熱重合禁止剤、可塑剤、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などを添加することも好ましく行われる。

【0053】増感剤は、感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例として、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,3-ビス（4-ジエチルアミノベンザル）シクロペンタノン、2,6-ビス（4-ジメチルアミノベンザル）シクロヘキサノン、2,6-ビス（4-ジメチルアミノベンザル）-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）-ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）カルコン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-（p-ジメチルアミノフェニルビニレン）-イソナフトチアゾール、1,3-ビス（4-ジメチルアミノベンザル）アセトン、1,3-カルボニル-ビス（4-ジエチルアミノベンザル）アセトン、3,3'-カルボニル-ビス（7-ジエチルアミノクマリン）、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソア

ミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオ-テトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオ-テトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明のセラミックス・グリーンシートに添加する場合、その添加量は側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応性化合物の和に対して通常0.1~30重量%、より好ましくは0.5~15重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0054】熱重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。熱重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-tert-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。熱重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応性化合物の和に対し、通常、0.1~20重量%、より好ましくは、0.5~10重量%である。熱重合禁止剤の量が少なすぎれば、保存時の熱的な安定性を向上させる効果が発揮されず、熱重合禁止剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0055】可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。

【0056】酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-tert-4-エチルフェノール、2,2-メチレン-ビス-（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2-メチレン-ビス-（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-チビス-（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、1,1,3-トリス-（2-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、1,1,3-トリス-（2-メチル-4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル）ブタン、ビス[3,3-ビス-（4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル）ブチリックアジド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、セラミックス粉末、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物および光重合開始剤の総和に対して0.01~5重量%、より好ましくは0.1~1重量%である。酸化防止剤の量が少なければ保存

時のアクリル系共同重合体の酸化を防ぐ効果が得られず、酸化防止剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0057】本発明におけるシートスラリー組成物の組成としては、次の範囲で選択するのが好ましい。

【0058】(a) セラミックス粉末 ; (a)、

(b) の和に対して80~94重量%

(b) 側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応性化合物 ;

(a)、(b) の和に対して20~6重量%

(c) 光重合開始剤 ; (b) に対して2~25重量%

(d) 紫外線吸光剤 ; (a) に対して0.05~4重量%

上記においてより好ましくは、(a)、(b)および(d)成分の組成をそれぞれ84~92重量%、16~8重量%、および0.1~1重量%の範囲に選択するのがよい。この範囲にあると露光時において紫外線が良く透過し、光硬化の機能が十分発揮され、後の現像時における耐薬品性や耐溶解性が向上して未露光部の残膜の発生をなくし、 $L$  (線幅) /  $S$  (幅間隔) =  $20\mu\text{m} / 20\mu\text{m}$ の微細なパターン形成ができるようになる。また特に(b)成分である側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応性化合物の合計量をこの範囲とすることにより焼成後の焼結体が緻密になり、高強度のセラミックス基板が得られる利点がある。

【0059】本発明のグリーンシート用のシートスラリー組成物は、側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光重合開始剤を光反応性化合物に溶解し、この溶液にセラミックス粉末と紫外線吸光剤とを分散させることによって製造することができる。側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光重合開始剤が光反応性化合物に溶解しない場合あるいは溶液の粘度を調整したい場合には該アクリル系共重合体、光重合開始剤及び光反応性化合物の混合溶液が溶解可能である有機溶媒を加えてもよい。この時使用される有機溶媒は側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光重合開始剤及び光反応性化合物の混合物を溶解しうるものであればよい。たとえばメチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0060】さらに必要に応じて、有機溶媒、安定化剤、増感剤、熱重合禁止剤、可塑剤、酸化防止剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などを添加し、ポー

ルミルあるいはアトライターでたとえば12~48時間粉碎・混合し、スラリーを作製する。また、スラリー中に気泡が残存するとシート成形後に欠陥となるので気泡を脱泡機を使用して除去することが好ましい。

【0061】さらに、スラリーの粘度を調整するために必要に応じて上記の溶媒を添加する。好ましい粘度は1000から5000cps (センチ・ポイズ) であり、この範囲にあるとシートの膜厚の調整が均質にできる。スラリーはドクタブレードを用いてポリエステルフィルム上に連続的に厚さ10 $\mu\text{m}$ ~600 $\mu\text{m}$ に成形する。この時、粉末の調合、成形工程では紫外線を遮断できる場所で行なう必要がある。そうでないとグリーンシートが紫外線によって光硬化してしまい、本発明の効果を発揮できるシートが得られない。次いで80~120℃の温度で加熱して溶媒類を蒸発させ、シートにする。このシートを所定の形状に切断する。

【0062】本発明のセラミックス・グリーンシートの厚みは通常、10から600 $\mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは30~300 $\mu\text{m}$ である。600 $\mu\text{m}$ を越えると紫外線の露光に対して十分透過せず、光硬化の効果が薄れる。また、10 $\mu\text{m}$ 未満であるとグリーンシートの取り扱いが難しくなったり、また焼成後緻密な基板ができにくくなり、セラミックス基板特性が低下するので好ましくない。この範囲にあると径0.01~0.2mmを有するビアホールやスルホールを上下の孔径差がつかずに形成できる利点がある。またビアホールの解像度はグリーンシートの厚みによって異なるが、アスペクト比は1以下であるのが紫外線の透過が十分行われるので好ましい。40 $\mu\text{m}$ 厚の場合は40 $\mu\text{m}$ のビアホールの形成が好ましい。

【0063】つづいて、セラミックス・グリーンシートに紫外線の照射とビアホールの形成を行う。この工程は、紫外線の選択的な照射、現像によりビアホールを形成するフォトリソグラフィ法によってもよいし、超硬ドリルによるパンチング法でビアホールを形成し、その工程の前あるいは後に、紫外線の照射によりセラミックス・グリーンシートの少なくとも表面を光硬化してもよい。

【0064】セラミックス・グリーンシートにビアホールをフォトリソグラフィ法により形成する場合は、露光に用いられる紫外線の光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらの中でも超高圧水銀灯が好適である。露光条件はグリーンシートの厚みによっても異なるが、5~100mW/cm<sup>2</sup>の出力の超高圧水銀灯を用いて1~30分間露光を行なうことが好ましい。露光の方式はグリーンシートの厚みによって適宜選択できるが、厚みが200 $\mu\text{m}$ を越え、アスペクト比(シートの厚み/ビアホール径)が0.2~1の場合は、両面露光すると上下の孔径差のないビアホールが形成できるので好ま

しい。露光後、現像液を使用して現像を行う。現像は、浸漬法やスプレー法で行なう。現像液としては前記の側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物及び光重合開始剤の混合物が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。またアクリル系共重合体の側鎖にカルボキシル基が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルペンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.01~5重量%、より好ましくは0.1~1重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、露光部の剥離を引き起こし、また腐食させるおそれがあり良くない。

【0065】また、超硬ドリルによるパンチング法でヴィアホールを形成する場合に、その前あるいは後にグリーンシートを光硬化するが、その場合は、紫外線で全面露光し、少なくとも表面を光硬化する。照射した後のグリーンシート表面の硬化層の厚みは少なくとも5 $\mu$ m以上あれば良い。好ましくは10 $\mu$ m以上である。5 $\mu$ m未満であると硬化層の厚みが薄いため耐薬品性が低下するため未露光部の現像不良が発生し、微細な導体パターン形成が困難になる。露光量は、フォトリソ法でヴィアホール形成の場合の20%以上あれば良い。露光量は、シートの厚み、紫外線吸光剤の含有割合によって異なるが、20~1000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。この範囲にあると光硬化後の引っ張り強度が2~6倍増加し、シートの耐薬品性も向上するので好ましい。

【0066】ヴィアホールの径は、0.005~0.2mm程度であり、ヴィアホールピッチは、0.01~5.0mm程度である。

【0067】本発明のグリーンシートの調合、印刷、露光、現像工程は紫外線を遮断できるところで行う必要がある。そうでないとスラリーやグリーンシートが紫外線によって光硬化してしまい、本発明の効果を有するグリーンシートが得られない。

【0068】このように、紫外線の照射とヴィアホールの形成を行った後、ヴィアホール部に印刷、スキージ、ディスペンサあるいはローラなどの埋め込み法あるいは、フォトリソグラフィー法により（この場合は、後の導体パターン形成と同時にすることもできる）、銅、銀、金、銀-パラジウム、タングステン、モリブデンなどの導体ペーストを充填してヴィアホール内に配線の層間隔接続用の導体を形成する。

【0069】このグリーンシートのヴィアホールに対する導体ペーストの埋め込みは層数ごとに繰り返し行う。

【0070】本発明は、このようにしてヴィアホールの形成されたセラミックス・グリーンシート上に感光性ペーストを用いて、パターンを形成することを特徴とする。感光性ペーストとしては、感光性導電ペースト、感光性抵抗ペースト、感光性誘電ペースト、感光性絶縁ペーストなどが使用される。これらは、それぞれ、導電体粉末、抵抗体粉末、誘電体粉末、絶縁体粉末と、感光性樹脂組成物を含有するものである。

【0071】導電体粉末としては、Cu, Au, Ag, Pd, Pt, W, Moなどの金属あるいはこれらを含む合金などが挙げられる。

【0072】Cu系導電体粉末としては、Cu(97-70)-Ag(30-30)、Cu(95-60)-Ni(5-40)、Cu(90-70)-Ag(5-20)、Cr(3-15)（以上()内は重量%を表す。以下同様）などの2元系、3元系の混合金属粉末が好ましく用いられる。上記の中でCu-Ag粉末が好ましく、その中でもCuの表面を3~30重量%のAgでコートした粉末がCuの酸化を抑えることができるので特に好ましい。

【0073】Au, Ag, Pd, Pt系導電体粉末としては、Ag(30-80)-Pd(70-20)、Ag(40-70)-Pd(60-10)-Pt(5-20)、Ag(30-80)-Pd(60-10)-Cr(5-15)、Pt(20-40)-Au(60-40)-Pd(20)、Au(75-80)-Pt(25-20)、Au(60-80)-Pd(40-20)、Ag(40-95)-Pt(60-5)、Pt(60-90)-Rh(40-10)（以上()内は重量%を表す）などの2元系、3元系の混合貴金属粉末が好ましく用いられる。上記の中でCrやRhを添加したものは高温特性を向上できる点で特に好ましい。

【0074】W, Mo系導電体粉末としては、W(92-98)-TiB<sub>2</sub>(8-2)、W(92-98)-ZrB<sub>2</sub>(2-8)、W(92-98)-TiB<sub>2</sub>(1-7)-ZrB<sub>2</sub>(1-7)、W(95-60)-TiN(5-60)、W(90-60)-TiN(5-35)-TiO<sub>2</sub>(2-10)、W(90-60)-TiN(5-35)-TiO<sub>2</sub>(2-10)-Ni(1-10)、W(99.7-97)-AlN(0.3-3)、W(10-90)-Mo(90-10)、W(92-98)-Al<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(8-2)、Mo、Mo(92-98)-TiB<sub>2</sub>(8-2)、Mo(92-98)-ZrB<sub>2</sub>(8-2)、Mo(92-8)-TiB<sub>2</sub>(1-7)-ZrB<sub>2</sub>(1-7)、Mo-TiN、Mo(90-60)-TiN(5-35)-TiO<sub>2</sub>(2-10)、Mo(90-60)-TiN(5-35)-TiO<sub>2</sub>(2-10)-Ni(1-10)、Mo



(99.7-97)-AlN(0.3-3)、Mo(60-90)-Mn(40-10)-SiO<sub>2</sub>(0-20)、W(30-90)-Mo(30-70)-Mn(3-30)などの2元系、3元系の混合金属粉末が好ましく用いられる。上記の中でTiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、TiN、AlN、Ni、TiO<sub>2</sub>を添加したものは導体膜とアルミナ基板との接着強度を向上させ、導体膜の抵抗を下げる効果があるので特に好ましい。

【0075】抵抗体粉末としては、RuO<sub>2</sub>、RuO<sub>3</sub>系、Al粉末およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するガラス粉末、Al粉末、遷移金属粉末およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するガラス粉末、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系-ガラス粉末、RuO<sub>2</sub>-ガラス粉末、LaB<sub>6</sub>-ガラス粉末、SnO<sub>2</sub>添加品-ガラス粉末、珪化物-ガラス粉末、NiOとLi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-RO(RはMg、Ca、Sr、Baの中から選ばれる一種)などから構成されるガラス粉末などが挙げられる。

【0076】RuO<sub>2</sub>は、無定形および結晶系、あるいはパイロクロール化合物と称されるCdBiRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、BiRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、BaRuO<sub>5</sub>、LaRuO<sub>3</sub>、SrRuO<sub>3</sub>、CaRuO<sub>3</sub>、Ba<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>などでもよい。RuO<sub>2</sub>系としては、RuO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>が使用できる。

【0077】Al粉末およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するガラス粉末としては、Alが4~15重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するガラス粉末が96~85重量%である。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するガラス粉末としては、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO系などがあげられる。これにMoSi<sub>2</sub>、AlSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>、TiSi<sub>2</sub>などの金属珪化物を含むこともできる。

【0078】Al粉末、遷移金属粉末およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するガラス粉末としては、上記のAl粉末およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するガラス粉末に加えて、Nb、V、W、Mo、Zr、Ti、Niなどの遷移金属粉末を含有するものである。

【0079】In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系-ガラス粉末は、30~80重量%のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系と、70~20重量%のガラス粉末からなるものがあげられる。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系としては、ITO(SnをIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にドーブしたもの)、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SbをドーブしたSnO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>などが含まれる。また、ガラス粉末としては、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO系などである。この中では、SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系が低温焼結できるので好ましい。

【0080】RuO<sub>2</sub>-ガラス粉末、LaB<sub>6</sub>-ガラス粉末、SnO<sub>2</sub>添加品-ガラス粉末あるいは珪化物-ガラス粉末に使用されるガラス粉末は、総量で90~30重量%でその組成は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>10~30重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>6~30重量%、SiO<sub>2</sub>10~45重量%、CaO5~40重量%、ZnO15~50重量%であり、

残部が10~70重量%のRuO<sub>2</sub>、LaB<sub>6</sub>、SnO<sub>2</sub>添加品あるいは珪化物である。

【0081】誘電体粉末としては、①鉛を基準とした粉末、②チタン酸バリウムを基準とした粉末が挙げられるが、これらはTiO<sub>2</sub>を除けば、ほとんどがペロブスカイト構造と呼ばれるABO<sub>3</sub>型からなっており、組成を化学量論比で一定に制御できる特徴がある。

【0082】①の鉛を基準とした粉末としては、チタン酸鉛PbTiO<sub>3</sub>、タングステン酸鉛PbWO<sub>3</sub>、亜鉛酸鉛PbZnO<sub>3</sub>、鉄酸鉛PbFeO<sub>3</sub>、マグネシウム酸鉛PbMgO<sub>3</sub>、ニオブ酸鉛PbNbO<sub>3</sub>、ニッケル酸鉛PbNiO<sub>3</sub>、ジルコン酸鉛PbZrO<sub>3</sub>、複合ペロブスカイト系誘電体、および酸化チタンTiO<sub>2</sub>などがあげられるが、代表的な誘電体粉末としては、Pb(Fe<sub>x</sub>W<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>y</sub>Nb<sub>(1-y)</sub>)O<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>x</sub>Nb<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>、Pb(Zn<sub>x</sub>Nb<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>、Pb(Zn<sub>x</sub>Nb<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>y</sub>W<sub>(1-y)</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>z</sub>Nb<sub>(1-z)</sub>)O<sub>3</sub>、Pb(Zn<sub>x</sub>Nb<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>、Pb(Mg<sub>x</sub>W<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>、Pb(Mg<sub>x</sub>Nb<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>y</sub>W<sub>(1-y)</sub>)O<sub>3</sub>、Pb(Mg<sub>x</sub>W<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>y</sub>TiO<sub>(1-y)</sub>)O<sub>3</sub>+ZnO、Pb(Mg<sub>x</sub>Nb<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbO、Pb(Fe<sub>x</sub>Nb<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>y</sub>Nb<sub>(1-y)</sub>)O<sub>3</sub>、(1-Z)PbTiO<sub>3</sub>-Z(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などの2元系または3元系の複合ペロブスカイト化合物や(Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>(1-x)</sub>)ZrO<sub>3</sub>、Sr<sub>x</sub>Pb<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub>、PLZT{(Pb<sub>(1-x)</sub>La<sub>x</sub>)(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>)(1-x/4)O<sub>3</sub>}などの化合物が挙げられる。

【0083】②のチタン酸バリウムを基準とした粉末としては、チタン酸バリウムBaTiO<sub>3</sub>、チタン酸ストロンチウムSrTiO<sub>3</sub>、ジルコン酸カルシウムCaZrO<sub>3</sub>、チタン酸カルシウムCaTiO<sub>3</sub>などがあげられるが、代表的な誘電体粉末としては、(Ba<sub>x</sub>Sr<sub>(1-x)</sub>)(Sn<sub>y</sub>Ti<sub>(1-y)</sub>)O<sub>3</sub>、Ba(Ti<sub>x</sub>Sn<sub>(1-x)</sub>)O<sub>3</sub>、Ba<sub>x</sub>Sr<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>-CaZrO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>-Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、(Ba<sub>x</sub>Ca<sub>(1-x)</sub>)(Zr<sub>y</sub>TiO<sub>(1-y)</sub>)O<sub>3</sub>などの2元系、3元系の化合物が挙げられる。

【0084】絶縁体粉末としては、本発明のセラミックス・グリーンシートに用いられるセラミックス粉末と同様の絶縁体粉末が好ましく使用される。

【0085】感光性樹脂組成物としては、公知のものを使用しうが、特に好ましいのは、前述の側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物および光重合開始剤を含有するものである。この組成の感光性樹脂組成物を含有する感光性ペーストを使用すると、フォトリソグラフィ法で

(線幅) / S (幅間隔) =  $20 \mu\text{m} / 20 \mu\text{m}$  の微細パターンが形成できる。

【0086】感光性ペーストを用いてセラミックス・グリーンシート上にパターンを形成するには、まず、感光性ペーストを通常のスクリーン印刷法あるいはスピンコート法でグリーンシート上に塗布し、乾燥する。次に、回路パターンを有するフォトリソマスクを用いて紫外線を選択的に照射して露光し、感光性ペーストを光硬化する。次に、未露光部を現像液で除去してマスク通りの微細なパターンを得る。露光、現像の工程は、前述のグリーンシートの場合と同様に行われる。

【0087】グリーンシートのヴィアホールに導体を埋め込む場合に、超硬ドリルでヴィアホールを形成したグリーンシートには未硬化のシートが使用されるが、埋め込みの仕方は上述のごとくに行われる。

【0088】このようにシート表面に所定の導体、抵抗体、誘電体あるいは絶縁体パターンを印刷する。またヴィアホールを形成するのと同様の方法でガイド穴をあける。次に必要な枚数のシートをガイド孔を用いて積み重ね、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$  の温度で  $50 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で接着し、多層基板からなるシートを作製する。

【0089】次に、焼成炉にて上記のシートを焼成してヴィアホールに導体および導体などのパターンが形成されたセラミックス多層基板を作製する。焼成雰囲気や温度はセラミックス基板や導体の種類によって異なる。セラミックスあるいはガラス・セラミックスからなる低温焼成多層基板の場合は、 $850 \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度で数時間保持して絶縁層を焼成する。アルミナや窒化アルミやムライト基板では、 $1600^\circ\text{C}$  程度の温度で数時間かけて焼成する。Cu, W, Mo, W-Moなどの導体では、窒素などの中性や水素を含む還元性雰囲気中で焼成する。焼成時にグリーンシート中に含まれる側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応重合性化合物、有機染料、安定化剤、可塑剤あるいは溶媒などの有機物の酸化、蒸発を可能にする雰囲気であればよい。そのようなものとして導体がCu, W, Mo, W-Moでは酸素を  $3 \sim 100 \text{ ppm}$  含有し、残部が窒素あるいはアルゴンなどの中性ガスまたは水蒸気で制御した雰囲気中で焼成できる。焼成温度は有機バインダー完全に酸化、蒸発させる温度として  $300 \sim 600^\circ\text{C}$  で5分～数時間保持した後、 $800 \sim 1600^\circ\text{C}$  の温度で数時間保持してからセラミックス多層基板を作製する。

【0090】焼成後の多層基板中に残存する炭素量は  $250 \text{ ppm}$  以下であることが好ましい。残存する炭素量が多いと、多層基板の気孔率の低下、強度低下、誘電率の増加、誘電損失の増加、リーク電流の増加あるいは絶縁抵抗の低下などの問題を生ずる。また残存炭素量は  $100 \text{ ppm}$  以下、より好ましくは  $50 \text{ ppm}$  以下である。

【0091】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以下の説明で濃度はとくに断らない限りすべて重量%で表わす。

【0092】実施例1～10

A. セラミックス成分

①99.5%純度のアルミナ粉末；平均粒子径  $1.7 \mu\text{m}$ 、比表面積  $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$  の球状粉末。

②コーディライト粉末；平均粒子径  $2.4 \mu\text{m}$ 、比表面積  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  の球状粉末。

③ガラス・セラミックス粉末；アルミナ（無機フィラー）粉末50%、ガラス粉末50%、（ガラス組成は、 $\text{SiO}_2$ ；60、 $\text{CaO}$ ；20、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；20、 $\text{MgO}$ ；5、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ；5、 $\text{TiO}_2$ ；3である。ガラス粉末は予めアトライターにて微粉末し、粉末の平均粒子径、 $2.2 \mu\text{m}$ 、比表面積、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  の球状粉末を使用した。）

B. 紫外線吸光剤

①有機染料；アゾ系染料；スダンIV（Sudan）

化学式； $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ 、分子量；380.45

②有機染料；アゾ系染料；オイルイエローOB（Oil Yellow OB）

化学式； $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ 、分子量；261.33

C. ポリマーバインダー

40%のメタアクリル酸（MAA）、30%のメチルメタアクリレート（MMA）および30%のスチレン（St）からなる共重合体のカルボキシル基（MAA）に対して0.4当量（40%に相当する）のグリシジルメタアクリレート（GMA）を付加反応させたポリマー。ポリマーの酸価は95であった。

【0093】D. 光反応性化合物（モノマー）

トリメチロール・プロパン・トリアクリレート

E. 溶媒

イソプロピルアルコール（IPA）、ブチルアルコール（BA）およびメチルエチルケトン（MEK）の混合溶媒（16：2：82）

F. 光重合開始剤

$\alpha$ -アミノ・アセトフェノン（APN）をポリマーとモノマーとの総和に対して20%添加した。

【0094】G. 増感剤

2,4-ジエチルチオキサントンをポリマーとモノマーとの総和に対して20%添加した。

【0095】H. 可塑剤

ジブチルフタレート（DBP）をポリマーとモノマーとの総和に対して30%添加した。

【0096】I. 分散剤

カチオンまたは“フローレン”（G-700、マレイン酸部分エステル系）をセラミックス粉末に対して1.5%添加した。



## 【0097】＜グリーンシートの作製＞

## A. 有機ビヒクルの作製

溶媒およびポリマーバインダを混合し、攪拌しながら120℃まで加熱しすべてのポリマーバインダを均質に溶解させた。ついで溶液を室温まで冷却し、光重合開始剤を加えて溶解させた。その後この溶液を400メッシュのフィルターを用いて濾過し、有機ビヒクルを作製した。

## 【0098】B. 吸光剤添加粉末の作製

有機染料を所定の量（セラミックス粉末に対して0.5%）秤量し、イソプロピルアルコール（IPA）に溶解させた溶液にカチオン分散剤を加えてホモジナイザで均質に攪拌した。次にこの溶液中にセラミックス粉末を所定の量添加して均質に分散・混合しながらロータリエバポレータを用いて、150～200℃の温度で乾燥し、IPAを蒸発させた。こうして有機染料の膜でセラミックスの表面を均質にコーティングした（いわゆるカプセル処理した）粉末を作製した。粉末の吸光度を表1および表2に示す。

## 【0099】C. スラリー調製

スラリーの作製は上記の有機ビヒクルに光反応性化合物、吸光剤添加の粉末（有機染料でカプセル処理したセラミックス粉末）、フローレン分散剤、増感剤、可塑剤および溶媒を所定の組成となるように添加し、アトライターで24時間湿式混合し、調製した。さらに真空攪拌機にて24時間脱泡してスラリーを調整した。作製したスラリーの粘度は、ブルックフィールド粘度計（型式；RVDV-II+）で回転数50rpmで測定して200cpsであった。

## 【0100】スラリー組成を表1および表2に示す。

## 【0101】D. グリーンシートの作製

成形は紫外線を遮断した室内でポリエステルキャリアフィルムとブレードとのギャップを0.7mmとし、成形速度20cm/分でドクターブレード法によって行った。得られたグリーンシートの膜厚は145～155μmであった。

## 【0102】E. 露光、現像

上記で作製したグリーンシートを130mm角に切断した後、温度90℃に40分加熱し、溶媒を蒸発させた。次にクロムマスクを用いて径60μmのビアホール数3000本を有するクロムマスクを用いて、上面から超高圧水銀灯を使用して露光量250mJ/cm<sup>2</sup>で紫外線露光した。次に25℃に保持したモノエタノールアミンの0.5重量%の水溶液に浸漬して現像し、その後スプレーを用いて光硬化していないビアホールを水洗淨した。

## 【0103】F. ヴィアホールに導体埋め込み

次に、グリーンシートのヴィアホールにスクリーン印刷法でタングステン（セラミックス粉末①を用いたとき）、銀-パラジウム合金（セラミックス粉末②を用い

たとき）または銅（セラミックス粉末③を用いたとき）の厚膜ペーストを埋め込み、配線の層間接続用の導体を形成した。

## 【0104】G. 導体パターン形成

上記Eでヴィアホールに導体を埋め込んだグリーンシートに感光性導電ペーストで信号用の導体パターンを形成した。感光性導電ペーストの作製およびこのペーストによるパターン形成は下記の方法で行った。また電源層用のパターン形成は市販の非感光性の銀、銅およびタングステンペーストを用いてスクリーン印刷法で行った。上記のセラミックス粉末のうち①のアルミナ粉末で作製したグリーンシートには感光性タングステンペーストを、②のコーディライトのグリーンシートには感光性銀ペーストを、③のガラス-セラミックスのグリーンシートについては感光性銅ペーストをそれぞれ使用した。

## 【0105】1. 感光性導電ペーストの作製

## 1-1 導電粉末

①銀-パラジウム合金粉末（パラジウム5%）；球状の平均粒子径1.5μm、比表面積0.15m<sup>2</sup>/gを有する粉末を使用した。

【0106】②銅粉末；多面体形状の平均粒子径3.0μm、比表面積0.32m<sup>2</sup>/gを有する粉末を使用した。

【0107】③タングステン粉末；多面体形状の平均粒子径2.0μm、比表面積0.2m<sup>2</sup>/gを有する粉末を使用した。

【0108】上記の導電粉末をそれぞれペースト組成として89%添加した。

## 【0109】1-2 ポリマーバインダー

40%のメタアクリル酸（MAA）、30%のメチルメタアクリレート（MMA）および30%のスチレン（St）からなる共重合体のカルボキシル基（MAA）に対して0.4当量（40%に相当する）のグリシジルメタアクリレート（GMA）を付加反応させたポリマー。ポリマーの酸価は100であった。ポリマーを6%添加した。

## 【0110】1-3 モノマー

トリメチロール・プロパン・トリアクリラートを4%添加した。

## 【0111】1-5 ガラスフリット

酸化カルシウム（5.0）、酸化亜鉛（28.1）、酸化ホウ素（25.0）、二酸化ケイ素（22.8）、酸化ナトリウム（8.8）、酸化ジルコニウム（4.5）およびアルミナ（5.8）を含む組成のガラスフリットを1%添加した。

## 【0112】1-4 溶媒

## γ-ブチロラクトン

## 1-5 光重合開始剤

α-アミノ・アセトフェノンを2%添加した（ポリマーとモノマーとの総和に対して20%）。

## 【0113】1-6 可塑剤

ジブチルフタレート (DBP) を0.6%添加した (ポリマーの10%)。

## 1-7 増感剤

2,4-ジエチルチオキサントンを2%添加した (光重合開始剤と同じ割合)。

## 【0114】1-8 増感助剤

p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル (EPA) を2%添加した (光重合開始剤と同じ割合)。

## 【0115】1-9有機ビヒクルの作製

溶媒およびポリマバインダーを混合し、攪拌しながら80℃まで加熱しすべてのポリマバインダーを均質に溶解させた。ついで溶液を室温まで冷却し、開始剤を加えて溶解させた。その後溶液を400メッシュのフィルターを通過して濾過した。

## 【0116】1-10 導電ペースト作製

上記の有機ビヒクルに導電性粉末、モノマー、可塑剤、増感剤、増感助剤および溶媒を所定の組成となるように添加し、3本ローラで均一に混合・分散して3種類のペーストを作製した。ペーストの組成を表2に示す。

## 【0117】1-11 印刷

上記のペーストを320メッシュのポリエステル製のスクリーンを用いてグリーンシートにベタに印刷し、80℃で40分間保持して乾燥した。乾燥後の塗布膜の厚みは導電性粉末の種類によって異なるが、およそ25μmであった。

## 【0118】1-12 露光、現像

上記で作製した塗布膜に30~50μmの微細な回路パターンを形成したクロムマスクを用いて上面から露光量、500mJ/cm<sup>2</sup>で紫外線露光した。次に25℃に保持したモノエタノールアミンの0.5重量%の水溶液に浸漬して現像し、その後スプレーを用いて未露光部を水洗浄した。

## 【0119】H. 積層

銀-パラジウム合金およびタングステン導体および電源回路を形成した5枚のグリーンシートをガイド穴を用いて積み重ね、120℃で、150kg/cm<sup>2</sup>の圧力で熱圧着し、5層からなる多層セラミックスグリーンシートを作製した。

## 【0120】I. 焼結

得られた5層の積層体について銀導体の場合は、500℃で空气中で1時間、銅導体の場合は、500℃で酸素を10ppm含む窒素ガス中で24時間保持して焼成を行い、バインダ、モノマー、可塑剤、増感剤を蒸発させた後、焼結し、多層基板を得た。焼結温度は、コーディライトのシートは950℃で、ガラスセラミックスのシートは900℃で1.5時間保持して行った。

## 【0121】タングステンを導体にしたグリーンシート

(アルミナのシート)はH<sub>2</sub> (水素) ガスとN<sub>2</sub> (窒素) ガス雰囲気中で500℃で24時間の焼成を行い、脱バインダ後、1600℃の温度にて1.5時間保持して焼結し、多層セラミック基板を得た。

## 【0122】J. グリーンシートの強度測定

上記Cで作製したアルミナ、コーディライトおよびガラスセラミックスの3種類のグリーンシートについて露光量、500mJ/cm<sup>2</sup>で紫外線露光し、グリーンシートの露光前後の引っ張り強度を測定した。結果を表1に示した。

## 【0123】K. 評価

焼成後のセラミック多層基板についてリーク電流、ヴィアホール部からの断線不良発生の有無、ヴィアホールの抵抗の変化率および湿中負荷 (THB) 試験を行った。THB試験は初期の絶縁抵抗を調べ、さらに温度85℃、湿度85%の環境下で1500時間保持後、絶縁層間に50Vの直流電圧を印加して絶縁抵抗を測定した。結果を表1および表2に示した。導体膜の比抵抗は4端子法で測定した。

【0124】このように光硬化性の樹脂を含むグリーンシートを用いてフォトリソグラフィ法によりヴィアホールを形成し、さらに感光性導電ペーストによりパターン形成を行って作製したセラミック多層基板は微細なヴィアホールと微細な導体パターンが形成できるため小形化、高密度化にとくに有利である。ヴィアホール形成のためのスクリーンが必要なく、セルフアライメントとなり、従来のような位置ズレがなくなった。また光硬化により均一なヴィアホールが形成でき、ヴィアホールが微細であるのでヴィア形成部でのポアーの発生もなく、断線がまったく認められなかった。この結果、高い信頼性を得ることができた。

【0125】またヴィアホール径が2~3倍である従来の多層基板に比較して信号伝播速度が大幅に減少した。

【0126】さらにフォトリソグラフィ法で形成した導体パターンの断面形状は略矩形となるためCAD, CAMによるパターン設計が可能となり、導体回路間の電流の流れがスムーズになる。とくに100MHz以上の高周波領域で用いる場合に、ノイズの発生やクロストークの恐れが大幅に減少する。信頼性のあるセラミックス多層基板が得られる。

【0127】また光硬化したグリーンシートは従来の未硬化のシートが1.4MPaに対して2.7~10.0MPaに大きく増加した。強度が向上したことにより薄いシートでもヴィアホール加工ができるようになり、また取扱いも容易になるのでセラミックス多層基板の小形化が期待できる。

## 【0128】

## 【表1】

表 1

成 分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
①アルミナ	85	89			
②コーディライト			87	87	87
③ガラスセラミックス					
①紫外線吸光剤	0.25	0.25	0.25	0.5	1.0
②紫外線吸光剤					
吸光度	55	50	51	70	86
ポリマーバインダー	7.5	5.5	6.5	6.5	6.5
モノマー	7.5	5.5	6.5	6.5	6.5
引っ張り強度 (MPa)	3.0	3.6	2.9	2.8	2.9
解像度 ( $\mu\text{m}$ )	30	30	30	30	30
比抵抗 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	10	12	3.5	3.2	3.0
リーク電流 (A)	6	4	5	5	4
初期絶縁抵抗 ( $\Omega$ )	$5.5 \times 10^{13}$	$6.5 \times 10^{13}$	$7.5 \times 10^{12}$	$7.2 \times 10^{12}$	$6.9 \times 10^{12}$
1500h 後の絶縁抵抗 ( $\Omega$ )	$3.0 \times 10^{12}$	$7.0 \times 10^{12}$	$6.5 \times 10^{12}$	$6.0 \times 10^{12}$	$5.0 \times 10^{12}$

【表2】

表 2

成 分	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
①アルミナ					
②コーディライト				87	87
③ガラスセラミックス	85	85	85		
①紫外線吸光剤				0.25	0.25
②紫外線吸光剤	0.15	0.5	1.0		
吸光度	45	55	70	52	53
ポリマーバインダー	10	7.5	7.5	9	10
モノマー	5	7.5	7.5	4	3
引っ張り強度 (MPa)	2.7	2.9	3.0	8.5	10
解像度 ( $\mu\text{m}$ )	30	30	30	30	40
比抵抗 ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	3.0	3.2	3.1	3.4	3.1
リーク電流 (A)	6	7	6	5	5
初期絶縁抵抗 ( $\Omega$ )	$6.0 \times 10^{12}$	$6.5 \times 10^{12}$	$6.5 \times 10^{12}$	$8.0 \times 10^{12}$	$7.8 \times 10^{12}$
1500h後の絶縁抵抗 ( $\Omega$ )	$4.5 \times 10^{12}$	$3.0 \times 10^{12}$	$3.0 \times 10^{12}$	$6.1 \times 10^{12}$	$5.5 \times 10^{12}$

## 実施例11～16

感光性グリーンシートを下記の条件で作製した。

【0129】A. コーディライト粉末

平均粒子径1.5  $\mu\text{m}$ 、比表面積8m<sup>2</sup>/gを有する粉末を用いた。

【0130】B. 紫外線吸光剤

有機染料；アゾ系染料；スダンIV (Sudan)、化学式；C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O、分子量；380.45。

【0131】C. ポリマーバインダー

非感光性のアクリルコポリマー（メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体）および感光性ポリマー。感光性ポリマーバインダーは上記実施例1のCで述べたポリマーを使用した。

【0132】D. 光反応性化合物（モノマー）

トリメチロール・プロパン・トリアクリラート

E. 溶媒

メチルエチルケトン (MEK)、イソプロピルアルコール (IPA) およびブタノールの混合溶媒（64：5：31）。

【0133】F. 光重合開始剤

$\alpha$ -アミノ・アセトフェノンを感光性ポリマーとモノマーとの総和の20%添加した。

【0134】G. 可塑剤

ジブチルフタレート (DBP) をポリマー（感光性および非感光性）とモノマーとの総和に対して30%添加した。

【0135】H. 分散剤

カチオンまたは“フローレン” (G-700) をセラミックス粉末に対して1.5%添加した。

【0136】＜グリーンシートの作製＞

A. 有機ビヒクルの作製

溶媒および非感光性および感光性のポリマーバインダーを混合し、攪拌しながら120℃まで加熱しすべてのポリマーバインダーを均質に溶解させた。ついで溶液を室温まで冷却し、光重合開始剤を加えて溶解させた。その後この溶液を400メッシュのフィルターを用いて濾過し、有機ビヒクルを作製した。

【0137】B. 吸光剤添加粉末の作製

有機染料を所定の量（セラミックス粉末に対して0.5%）秤量し、イソプロピルアルコール (IPA) に溶解させた溶液にカチオン分散剤を加えてホモジナイザーで均質に攪拌した。次にこの溶液中にセラミックス粉末を所定の量添加して均質に分散・混合しながらロータリエバポレータを用いて、150～200℃の温度で乾燥し、IPAを蒸発させた。こうして有機染料の膜でセラミックスの表面を均質にコーティングした粉末を作製した。

粉末の吸光度を表3に示す。

【0138】C. スラリー調製

スラリーの作製は上記の有機ビヒクルに光反応性化合物、吸光剤添加の粉末、フローレン分散剤、および可塑剤を所定の組成となるように添加し、ボールミルで24時間湿式混合し、調製した。さらに真空攪拌機にて24時間脱泡してスラリーを調整した。

【0139】作製したスラリーの粘度は、ブルックフィールド粘度計（型式；RVDV-II+）で回転数50rpmで測定して2000cpsであった。

【0140】スラリー組成を表3に示す。

【0141】D. グリーンシートの作製

成形は紫外線を遮断した室内でポリエステルキャリアフィルムを使用してブレードとのギャップを0.7mmとし、成形速度20cm/minでドクターブレード法で作製した。得られたグリーンシートの膜厚は150μmであった。次に130mm角のサイズの1枚のグリーンシートに金型によるパンチングプレスにてビアホール径100μmの穴を2000本加工した。

【0142】E. ヴィアホールに導体穴埋め

上記ヴィアホールにスクリーン印刷法で銅の厚膜ペーストを埋め込み、80℃で40分間保持して溶媒を乾燥させた。

【0143】F. 露光

次にクロムマスクを用いて上面から露光量、200mJ/cm<sup>2</sup>で超高圧水銀灯で紫外線露光し、グリーンシートを光硬化させた。

【0144】G. 導体パターン印刷

上記の実施例1のFと同じように上記露光後のシートに感光性銅ペーストでベタ印刷し、80℃で40分間保持して乾燥した。乾燥後の塗布厚みは25μmであった。

【0145】H. 露光、現像

上記でシートに作製した塗布膜に20~40μmの範囲で20μm間隔のファインパターンを形成したクロムマスクを用いて、上面から800mJ/cm<sup>2</sup>で紫外線露光した。次に25℃に保持したモノエタノールアミンの0.5重量%の水溶液に浸漬して現像し、さらにスプレーを用いて未露光部を水洗浄した。

【0146】I. 焼成

グリーンシート上に微細パターンを形成した塗布膜を酸素10ppm含有する窒素ガス中で、500℃で30分保持してポリマーバインダー、モノマー、増感剤および可塑剤などを蒸発させた後、900℃にて1時間焼結させ、銅導体膜を作製した。シートは表面を研磨した高純度のアルミナ基板にアルミナの敷粉を引き、さらにシートに軽く重しをかけて焼成した。

【0147】J. 評価

焼成後の銅導体膜について膜厚、解像度、比抵抗を測定し、評価した。膜厚はマイクロメータで測定した。解像度は導体膜を顕微鏡観察し、20~40μmのラインが直線で重なりなくかつ再現性が得られるライン間隔を最も微細なライン間隔として決定した。比抵抗は4端子法で30mAの電流下で起電力を測定して抵抗を求めた。結果を表3に示す。

【0148】このように光硬化性の樹脂を含む導電性のペーストを用いてフォトリソグラフィ法により線幅/線間隔が30μm/30μm以下の微細パターンでかつ低抵抗の回路パターンが得られるのでとくにセラミックス多層基板の内層用導体ペーストとしてとくに使用できる。この結果、セラミックス多層基板の小形化、高密度化を一層可能にするものである。

【0149】

【表3】

表 3

成 分	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
コーディライト	87	87	87	87	87	87
紫外線吸光剤；スダンⅣ	0.25	0.25	0.25	0.05	0.1	1.0
感光性ポリマー	6	8	6	6	6	6
非感光性ポリマー	4	2	2	4	4	4
モノマー	3	3	5	3	3	3
光重合開始剤	1.8	2.2	2.2	1.8	1.8	1.8
吸光度	50	53	50	72	10	25
引っ張り強度 (MPa)	6.5	8.0	5.7	6.2	6.4	6.5
焼成導体膜厚 (μm)	12	12	13	12	13	11
解像度 (μm)	40	30	30	40	40	40
比抵抗 (μΩ・cm)	3.3	3.6	3.2	3.2	3.2	3.5

## 比較例 1

下記の条件で非感光性のグリーンシートを作製した。使用したスラリー組成は下記の通り。

【0150】A. セラミックス粉末  
コーディライト粉末；平均粒子径2.4 μm，比表面積5.0 m<sup>2</sup>/gの球状粉末。

【0151】B. ポリマーバインダ

アクリレート樹脂

C. 可塑剤

ジブチルフタレート

D. 溶媒

メチルエチルケトン、イソプロピルアルコールおよびブタノールの混合溶媒（64：5：31）

E. 分散剤

フローレン

＜グリーンシートの作製＞

A. スラリーの作製

溶媒にポリマーバインダーを溶解させた有機ビヒクルを用いて最終的なスラリー組成としてコーディライト粉末、バインダー、分散剤および可塑剤および溶媒をそれぞれ62、15、1、3および19%添加し、アトライターで24時間湿式混合して調整した。さらに真空攪拌機にて脱泡してシート成形用スラリーを作製した。

【0152】B. グリーンシート作製

上記のスラリーを用いてポリエステルのキャリアフィルムとブレードとのギャップ0.8 mmで、成形速度20 cm/分の条件でドクターブレード法により成形した。得られたグリーンシートの厚みは、150 μmであっ

た。

【0153】次にグリーンシートに上記実施例1の感光性銅ペーストを使用して導体パターン形成を試みた。しかしながら、露光後現像条件をいろいろ変えて検討したが、未露光部が除去できず、パターン形成ができなかった。

【0154】比較例2

30 下記の感光性のグリーンシートを作製した。すなわち、紫外線吸光剤を添加しない以外は実施例2と同じ条件で厚み160 μmのアルミナのグリーンシートを作製した。このグリーンシートに露光量、500 mJ/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線露光した。次に、比較例1と同じように感光性銅ペーストを用いて導体パターン形成を試みたが、未露光部が現像できずパターン形成ができなかった。また、露光後のシートには曲りやそりが認められ、引っ張り強度を測定したが、紫外線吸光剤を添加したシートと比較して0.8 MPaと低強度であった。

【0155】

【発明の効果】従来の非感光性のセラミックス・グリーンシート上に感光性ペーストを用いてパターン形成をしようとしても、焼成前の生のシートに含まれる有機ポリマー、可塑剤、溶媒あるいは各種の添加剤と感光性ペーストに含まれる有機溶媒とが反応し、現像時に未露光部が殆ど除去できないため、パターン形成は困難であった。また、従来の感光性セラミックス・グリーンシート上に感光性ペーストを用いてパターン形成をしようとしても、グリーンシートの紫外線硬化が不充分で、非感光性のグリーンシートと同様の問題が起り、パターン形

成は困難であった。本発明においては、セラミックス・グリーンシート中に紫外線吸光剤を含有するので、感光性ペーストを用いてシート上に良好なパターンを形成できるものである。これは、シートの紫外線硬化が十分になされる結果、シートの耐薬品性や耐溶剤性が向上し、感光性ペースト中の有機溶媒との反応が殆ど起こらなくなり、未露光部の除去が完全になされることに基づく。紫外線硬化は、この他にも、シートの寸法精度、機械的強度の向上などの効果を与える。特に引っ張り強度は飛躍的に向上する。

【0156】 このように、セラミックス・グリーンシー

ト上に感光性ペーストを用いてパターン形成できるので、 $L/S = 30 \mu m / 30 \mu m$ の微細な導体、抵抗体、誘電体、絶縁体パターン形成が可能となり、かつ低抵抗の導体パターンが得られ、セラミックス多層基板の内層用導体の形成が可能になる。また、シートの引っ張り強度が大幅に向上するのでグリーンシートの薄膜化に有効である。これらの結果、セラミックス多層基板の小形化、高密度化を一層可能にするものである。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】 測定波長と吸光度の関係を表すグラフである。

【図1】

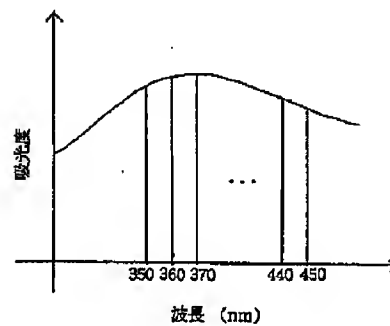


図1